

Entwicklung neuartiger Katalysatoren
für die Alkinmetathese

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Stephan Beer

aus Simbach am Inn

1. Referent:	Professor Dr. Matthias Tamm
2. Referent:	Professor Dr. Wolf-Walther du Mont
eingereicht am:	09.01.2008
mündliche Prüfung (Disputation) am:	15.02.2008

Druckjahr 2008

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

- M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 523-530.
- S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9047-9051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8890-8894.

Patentanmeldungen:

- M. Tamm, S. Beer, T. Bannenberg, EP 07112300.4-2117

Tagungsbeiträge:

- S. Beer, M. Tamm, S. Randoll, *Novel Tungstenalkylidyne Complexes and their use in Alkyne Metathesis* (Poster), 22nd International Conference on Organometallic Chemistry, Zaragoza (**2006**).
- S. Beer, M. Tamm, *Neuartige Wolframalkylidinkomplexe und deren Anwendung in der Alkinmetathese* (Vortrag), 3. JCF-Tag, Braunschweig (**2006**).
- S. Beer, M. Tamm, *Novel Tungsten Complexes and their use in Alkyne Metathesis* (Vortrag), 9. Norddeutsches Doktorandentreffen, Warnemünde (**2006**).
- S. Beer, M. Tamm, *Efficient Alkyne Metathesis with Well-Defined Imidazolin-2-iminato Tungsten Alkylidyne Complexes* (Vortrag), 234th American Chemical Society National Meeting, Boston (**2007**).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2004 bis Januar 2008 am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter Anleitung von Prof. Dr. Matthias Tamm angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Matthias Tamm, bedanken, der es mir ermöglichte, in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen die vorliegende Dissertation anzufertigen. Seine stete Diskussionsbereitschaft und immerwährende Begeisterung für dieses Forschungsgebiet haben mich in besonderem Maße motiviert und gaben damit wichtige Impulse für das Voranschreiten der Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolf-Walther du Mont möchte ich mich für die Übernahme des Koreferates bedanken.

Herrn Dr. Thomas „Banny“ Bannenberg danke ich für anregenden Diskussionen und die Durchführung der DFT-Rechnungen, die in diese Arbeit mit eingegangen sind.

Bei Herrn PD Dr. Jörg Grunenberg möchte ich mich für die langwierigen DFT-Rechnungen bedanken, die in Zusammenarbeit mit Kai Brandhorst durchgeführt wurden.

Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr danke ich, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, in seinem Arbeitskreis verschiedene Katalysestudien zu untersuchen. Damit verbunden danke ich auch Herrn Eike Heilmann, der mich während dieser Zeit unterstützte.

Den ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die großartige Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft in all den Jahren. Allen voran seien an dieser Stelle Dr. Andreas Kunst, Dr. Jan Steiner, Dr. Sören Randoll und Dr. Christian Hrib sowie Susanne Jacqueline Büschel erwähnt, die mir auch außerhalb der Universität gute Freunde geworden sind. Selma Yildzhan danke ich nicht nur für die netten Rauchpausen.

Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Prof. Dr. Peter G. Jones, der das Öfteren eine unlösbare Struktur aufklären konnte.

Den Analytikabteilungen, im Speziellen Herrn Prof. Dr. Ludger Ernst und seinen MHz-Girls sowie den „Jungs von der Massenabteilung“, Herrn Dr. Uli Papke und Herrn Dr. Till Beuerle, möchte ich für die kompetente Unterstützung herzlich danken. Ebenso bedanke ich mich für die großartige Arbeit der Werkstätten, insbesondere bei Herrn Schröpfer.

Meinen Eltern und der ganzen Familie bin ich zu großem Dank verpflichtet. Sie haben mir diese Berufsausbildung ermöglicht und mich in jeder Phase meines Bildungsweges mehr als unterstützt.

Gracias möchte ich Kathrin Grävenstein sagen, die mir in den letzten Monaten viel Liebe und Zuneigung geschenkt hat. Dafür danke ich ihr aus vollem Herzen!

– *meiner Familie* –

But Mama said You can't hurry love - No, you just have to wait - She said love don't come easy

Its a game of give and take

The Supremes

Inhaltsverzeichnis

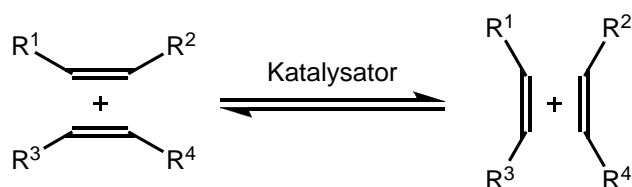
1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Einführung in die Olefinmetathese	1
1.2 Einführung in die Alkinmetathese	6
1.2.1 Historische Entwicklung	6
1.2.2 Alkinkreuzkupplungsmetathese	10
1.2.3 Polymerisations- und Cyclooligomerisierungsreaktionen	10
1.2.4 Ringschlussalkinmetathese	12
1.3 Imidazolin-2-iminato-Liganden	15
1.4 Zielsetzung	17
2. Ergebnisse und Diskussion	18
2.1 Der Imidazolin-2-iminato-Ligand	18
2.1.1 Synthese der Imidazolin-2-iminato-Liganden	18
2.1.1.1 Synthese des 1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-imins	19
2.1.1.2 Synthese des 4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-imins .	20
2.1.2 Synthese der Lithium-Salze von 2-Iminoimidazolen	23
2.1.3 Theoretische Studien zu 2-Iminoimidazolen	24
2.2 Wolfram-Alkylidinkomplexe	28
2.2.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen	28
2.2.2 Komplexierungsreaktionen mit Homooxacalix[3]arenen	31
2.2.3 Homoleptische Imidazolin-2-iminato-Wolframkomplexe	36
2.2.4 Trisalkoxyneopentylidin-Wolframkomplexe	41
2.2.5 Wolfram-Alkylidinkomplexe mit Imidazolin-2-iminato-Liganden	49
2.2.6 Reaktivität von Wolfram-Alkylidinkomplexen gegenüber Alkinen	59
2.2.7 Theoretische Studien zu Wolfram-Alkylidinkomplexen und deren Verwendung in der Alkinmetathese	68
2.3 Alkinmetathese – katalytische Studien mit Imidazolin-2-iminato-Wolfram- Alkylidinkomplexen	72
2.3.1 Kreuzkupplungsmetathese Reaktionen	73
2.3.2 Acyclische-Diin-Metathese-Polymerisation	79
2.3.3 Ringschluss-Alkinmetathese	81
2.3.3.1 RCAM mit Modellsubstraten	82

2.3.3.2	Cyclophansynthese mittels RCAM	85
2.3.3.3	Anwendung der RCAM auf biologisch relevante Systeme	93
3.	Zusammenfassung und Ausblick	95
4.	Experimenteller Teil	104
4.1	Allgemeines zur Arbeitstechnik	104
4.2	Allgemeines zur Messmethodik	104
4.3	Verwendete Abkürzungen	105
4.4	Chemikalien und Ausgangsverbindungen	107
4.5	Synthesevorschriften der Liganden	108
4.6	Synthesevorschriften für Übergangsmetallkomplexe	115
4.7	Synthesevorschriften der Substrate für die Alkinmetathese	128
4.8	Synthesevorschriften für Alkinmetathese-Reaktionen	131
4.8.1	Synthesevorschriften für die Alkinkreuzmetathese	131
4.8.2	Synthesevorschriften für die Acyclische-Diin-Metathese-Polymerisation	135
4.8.3	Synthesevorschriften für die Ringschluss-Alkinmetathese	136
4.9	Kristallographische Tabellen	142
5.	Literaturverzeichnis	147

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einführung in die Olefinmetathese

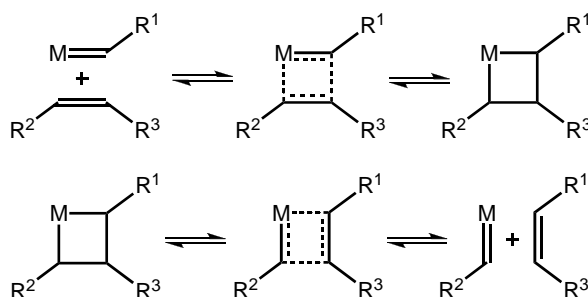
Die meisten bahnbrechenden wissenschaftlichen Errungenschaften der chemischen Forschung beruhen auf demselben Prinzip - *Serendipity*. Doch ohne genialem Verständnis und enormer Ausdauer der Wissenschaftler hätten nur wenige Innovationen die Bedeutung gewonnen, die sie heute zweifelsfrei besitzen. Hierzu zählen auch die revolutionären Entdeckungen von *K. Ziegler* und *G. Natta* anfang der 1950er Jahre über Übergangsmetallverbindungen, welche *in situ* Katalysatoren bilden können, die die Polymerisation von Olefinen unter milden Reaktionsbedingungen ermöglichen [1]. 1963 wurde *K. Ziegler* und *G. Natta* „for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers“ der Chemie-Nobelpreis verliehen. Infolge dieser Pionierarbeiten gewannen die Übergangsmetallverbindungen sowohl in der chemischen Forschung als auch in der chemischen Industrie immer mehr an Bedeutung. Nur kurze Zeit später wurde erkannt, dass Katalysatoren des *Ziegler-Natta*-Typs nicht nur die Additions-Polymerisation von Olefinen erlauben, sondern auch einen mechanistisch vollkommen anderen Prozess katalysieren, nämlich den wechselseitigen Austausch der Alkylideneinheiten von Alkenen [2]. Diese Spaltung mit anschließender Neubildung der Bindungen wird heute allgemein als „*Metathese*“ bezeichnet. Der Ausdruck stammt vom griechischen μετατιθημι (*metatithemi*) und bedeutet soviel wie „dazwischen bringen“. Handelt es sich konkret um den Wechsel der Alkylideneinheiten von Alkenen, d.h. zwischen C-C-Doppelbindungen, so spricht man von *Alken-* bzw. *Olefinmetathese* (Schema 1) [3]. Diese Errungenschaft war die Geburtsstunde der Olefinmetathese Mitte der 1960er Jahre.



Schema 1. Prinzip der Olefinmetathese.

Erst nachdem dieser neue Reaktionstyp Ende der 1960er Jahre durch *Phillips* als Trioolefin-Prozess industriell Anwendung fand [4], wurden mehr und mehr Forschungsgruppen darauf aufmerksam. 1964 gelang es *E. O. Fischer* den ersten Metallcarben-Komplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}(\text{OMe})]$ zu isolieren, in welchem das Metallzentrum in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt [5]. Diese Übergangsmetallverbindungen des *Fischer*-Typs stellten

anfangs die potentiellen Katalysatoren für die Olefinmetathese dar, da sich bei der Addition von gespannten cyclischen Olefinen eine langsame Metathese hin zu Polymeren abzeichnete [6,10]. In der Folgezeit gab es viele Anstrengungen, zum einen den zugrunde liegenden Mechanismus zu verstehen und zum anderen neue, aktivere Katalysatoren zu entwickeln [7]. *Y. Chauvin* postulierte schließlich 1971 einen neuen Mechanismus, welcher sich vom bis dahin gängigen paarweisen Austausch der Alkeneinheiten abwendete [8]. *Chauvin* vermutete, dass ein Metallcarben-Komplex mit einem Alken wechselwirkt, so dass sich intermediär ein Metallacyclobutan-Komplex bildet, welcher anschließend ein neues Metallcarben und ein neu gebildetes Alken freisetzt (Schema 2). Formal kann dieser Mechanismus als eine Abfolge von [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionsschritten beschrieben werden.



Schema 2. Mechanismus der Olefinmetathese nach *Chauvin*.

In den darauf folgenden Jahren waren es vor allem Arbeiten von *C. P. Casey* [9], *T. J. Katz* [10], *R. R. Schrock* [11] und *R. H. Grubbs* [12] zu verdanken, dass der Mechanismus der Olefinmetathese auch experimentell bestätigt werden konnte. Dieses Grundverständnis leitete auch eine neue Generation von Katalysatoren ein. Die ersten katalytisch aktiven Systeme besaßen nur eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und zudem war die aktive Spezies unbekannt. Im Gegensatz dazu zeichnete sich die nächste Katalysatorgeneration durch hohe Aktivität, Stabilität und ausgezeichnete Verträglichkeit funktioneller Gruppen so wie beispielsweise polaren Substituenten aus. Der Durchbruch gelang *R. R. Schrock* mit der Synthese von Wolfram- und Molybdänalkylidenkomplexen. Gestützt auf Kenntnisse aus der Tantalchemie [13] verfolgte man die Strategie, neuartige Alkylidenkomplexe mit Alkoxidligenanden zu isolieren, wobei das Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt. Nach mehreren Rückschlägen mit Oxo-Liganden gelang schließlich Ende der 1980er Jahre die Synthese der Wolfram- und Molybdänalkylidenkomplexe **1** [14] und **2** [15] (Abbildung 1). Erst der Einsatz eines sperrigen, formal zweifach negativ geladenen Imido-Liganden erlaubte die gezielte Darstellung eines Alkylidenkomplexes. Diese wohldefinierten Systeme erwiesen sich als hoch aktive Katalysatoren mit einer

beträchtlichen Toleranz hinsichtlich funktioneller Gruppen. Bis heute zählen **1** und **2** zu den aktivsten Katalysatoren in der Olefinmetathese.

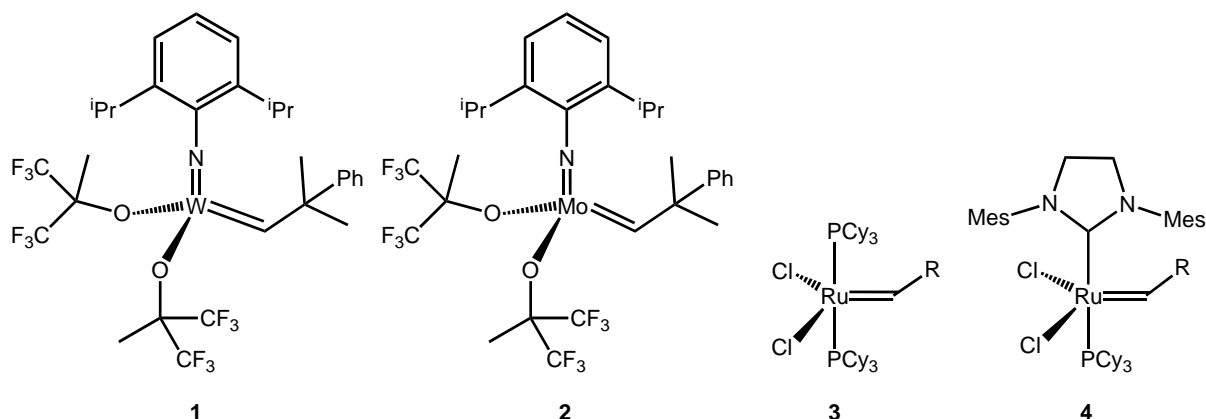
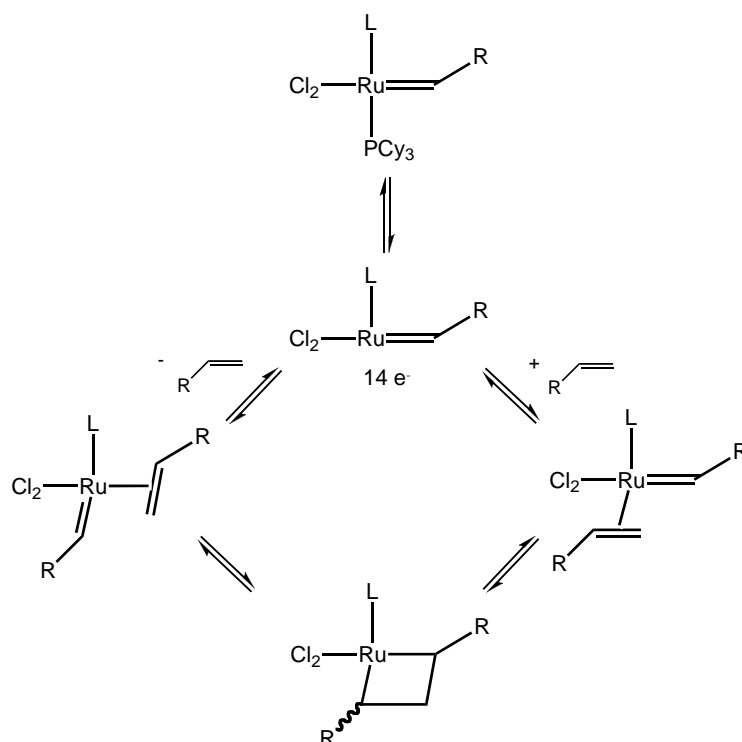


Abbildung 1. Olefinmetathesekatalysatoren nach *Schrock* (**1** und **2**) und *Grubbs* (**3** und **4**).

Der einzige Nachteil dieser hocheffizienten *Schrock*-Katalysatoren **1** und **2** liegt in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff. Deshalb gab es schon früh Bestrebungen, wohldefinierte Katalysatoren zu entwickeln, welche luftstabil sind und sogar in protischen Lösungsmitteln, z.B. in Wasser und Alkoholen ihre Aktivität nicht verlieren. Im Gebiet der „späten“ Übergangsmetalle war bekannt, dass Rutheniumsalze wie $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ die Polymerisierung gespannter cyclischer Olefine erlauben, wobei Ruthenium(II) als aktive Spezies angenommen wurde [16]. Selbst in wässrigen Lösungsmitteln [17] oder bei Anwesenheit protischer Funktionen [18] waren diese undefinierten Systeme aktiv. 1992 gelang es der Arbeitsgruppe um *R. H. Grubbs* einen stabilen 16-Elektronen-Ruthenium-Carbenkomplex $[\text{Ru}(=\text{CHR})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ zu synthetisieren, welcher auch in Anwesenheit von protischen Lösungsmitteln katalytische Aktivität bei der Polymerisation von Norbornen zeigte [19]. Durch Substitution der beiden Triphenylphosphan-Liganden mit basischeren Tricyclohexylphosphan-Liganden konnte die Reaktivität von **3** (Abbildung 1) gegenüber Olefinen noch erhöht werden [20]. Schnell etablierten sich diese *Grubbs*-Systeme als hervorragende, wohldefinierte Katalysatoren, welche zudem unter Standardbedingungen der organischen Chemie funktionierten [21]. Als Folge dieses *Grubbs*-Katalysators **3** entfachte sich ein lawinenartiges Interesse an der Olefinmetathese [22]. Für mehrere Jahre blieb **3** der aktivste Ruthenium-Katalysator, obwohl viele Permutationen, vor allem in den Phosphan-Liganden, nicht ausgelassen wurden. *W. A. Herrmann* präsentierte 1998 Ruthenium-Katalysatoren, in denen beide Phosphan-Liganden von **3** durch zwei *N*-heterocyclische Carbene — *Arduengo-Carbene* — (NHC) ersetzt wurden [23]. Allerdings erwiesen sich diese Komplexe als sehr stabil, doch wenig reaktiv. Etwa zur selben Zeit konnte der

mechanistische Ablauf der rutheniumkatalysierten Olefinmetathese aufgeklärt werden [24]. Man erkannte, dass in einem dem Katalysezyklus vorgelagerten Initiierungsschritt ein Phosphan-Ligand abgespalten werden muss, um einen 14-Elektronen-Komplex zu generieren (Schema 3). An diesen koordiniert das Alken und in einem Chauvin-artigen Mechanismus wird ein Alken abgespalten und ein aktiver Komplex erhalten, welcher der weiteren Katalyse wieder zur Verfügung steht.



Schema 3. Mechanismus der Ruthenium-katalysierten Olefinmetathese.

Der Schlüsselschritt besteht folglich in der Abspaltung eines Neutralliganden um eine 14-Elektronen-Spezies zu erzeugen. Aus diesen Erkenntnissen ließen sich auch die unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften von **3** im Vergleich zu den *Herrmann*-Systemen erklären. Da die stark elektronenschiebenden NHCs im Vergleich zu Phosphanen stärker an ein Metall binden, benachteiligen sie einen dissoziativen Mechanismus und somit dürfte die Konzentration der katalytisch aktiven Spezies geringer sein als bei **3**. Schnell kristallisierte sich eine optimale Kombination von Neutralliganden heraus: zum einen wurde ein relativ labil gebundener Ligand benötigt und zum anderen musste ein starker Donor das 14-Elektronen-Intermediat stabilisieren können. Basierend auf diesem Verständnis veröffentlichten drei Arbeitsgruppen unabhängig von einander neue Systeme [25, 26], wobei es erneut *Grubbs et al.* vorbehalten blieb, den aktivsten Katalysator synthetisiert zu haben. Der *Grubbs-Katalysator der zweiten Generation 4* [27] (Abbildung 1) kombinierte einen sperrigen Donorliganden (*Arduengo*-Carben) und ein schwach koordinierendes Phosphan,

welches leicht abgespalten werden kann und somit die Bildung einer 14-Elektronen-Spezies ermöglicht. Komplex **4** zeigte im Vergleich zu **3** eine erhöhte Aktivität in der Olefinmetathese und in Abhängigkeit des Substrates eine fast annähernde Effizienz wie die *Schrock'schen* Systeme **1** und **2**.

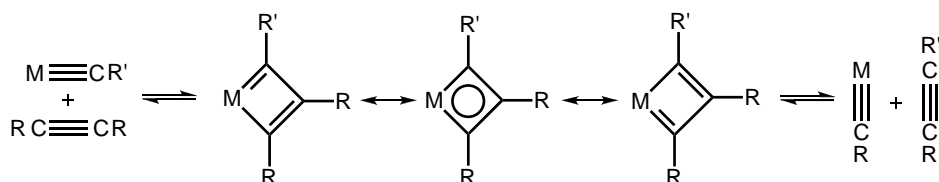
Dieser enorme Fortschritt in der Katalysatorentwicklung hatte zur Folge, dass die Olefinmetathese in immer mehr Anwendungsgebieten Einzug hielt. Nicht nur in der organischen Synthese sondern auch in der Polymerchemie wurde die Metathese von Alkenen zu einem Standardwerkzeug eines jeden Chemikers. Nicht zuletzt die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2005 an *Chauvin, Grubbs* und *Schrock* „for the development of the metathesis method in organic synthesis“ spiegelt die enormen Auswirkungen dieser Reaktion wieder [28]. Heutzutage existieren unzählige Beiträge von vielen Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der Olefinmetathese, welche in den aktuellsten Übersichtsartikeln zusammengefasst sind [29]. Grundsätzlich lässt sich die Olefinmetathese in vier grosse Reaktionsklassen unterteilen: Ringöffnungsmetathese-Polymerisationsreaktion (ring-opening metathesis polymerization, ROMP), Ringschlussmetathese-Reaktion (ring-closing metathesis, RCM), Acyclische-Dienmetathese-Reaktion (acyclic diene metathesis, ADMET) und Kreuzkupplungsmetathese-Reaktion (cross metathesis, CM). Die ROMP zählt zu den wichtigsten Kategorien der Olefinmetathese, da sie vor allem in großtechnischen Prozessen anwendung findet. Als Beispiel soll hier nur der *Norsorex*-Prozeß erwähnt werden, bei dem Norbornen zu Polynorbornen polymerisiert wird. Formell der Umkehrung der ROMP entspricht die RCM, in der unter großer Verdünnung aus einem Dien das entsprechende Cycloalken gewonnen wird. Speziell in der Naturstoffsynthese für ansonsten nur schwer zugängliche Moleküle wird dieser Reaktionstyp vermehrt eingesetzt. Wird die Metathese bei größeren Konzentrationen durchgeführt, so werden ADMET Reaktionen beobachtet, bei denen die Diene nicht zu Ringen intramolekular reagieren, sondern in intermolekularen Reaktionen Polymere ausbilden. Als CM wird die intermolekulare Metathesereaktion zwischen zwei verschiedenen Alkenen bezeichnet, welche aber aufgrund von Selektivitätsproblemen momentan einen nur sehr begrenzten Anwendungsrahmen besitzt.

Abschließend muss festgehalten werden, dass sich die Olefinmetathese in nur wenigen Jahren nicht nur als eigenständiger Reaktionstyp etablieren konnte, sondern sich zu einem der wichtigsten Werkzeuge des präparativen Chemikers entwickelt hat. In erster Linie ist es der Entwicklung von hocheffizienten Katalysatoren zu verdanken, dass die Metathese von Alkenen zu einer Erfolgsgeschichte *par excellence* in der metallorganischen Chemie werden konnte.

1.2 Einführung in die Alkinmetathese

1.2.1 Historische Entwicklung

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, erlangte die Olefinmetathese innerhalb des letzten Jahrzehnts eine herausragende Rolle, sowohl in der organischen Chemie als auch in den Materialwissenschaften. Demgegenüber konnte sich die Alkinmetathese, die Metathese von C-C-Dreifachbindungen, kaum etablieren, obwohl bereits Ende der 1960er Jahre eine solche Reaktion zum ersten Mal beschrieben wurde. Dabei konnte gezeigt werden, dass auf Silicagel geträgerte Wolframoxide die C-C-Dreifachbindung im Falle von 2-Pentin katalytisch brechen und wieder neu ausbilden können [30]. Allerdings konnte diese Beobachtung nicht präparativ genutzt werden, da extrem hohe Reaktionstemperaturen von 200-450 °C erforderlich waren. Erst mit den Entdeckungen von *Mortreux et al.* 1974 wurde der katalytische Austausch von Alkineinheiten im Rahmen einer Metathesereaktion bei akzeptablen Temperaturen möglich [31]. Es konnte gezeigt werden, dass eine Mischung aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und phenolischen Additiven in hoch siedenden Lösungsmitteln die Umwandlung von unsymmetrisch alkylierten Bisphenylacetylenen in symmetrische Tolan-Derivate erlaubt. Jedoch konnte die katalytisch aktive Spezies in diesen *Mortreux*-Systemen bis heute nicht eindeutig nachgewiesen werden [32]. Nur kurze Zeit später schlug *Katz* einen Mechanismus für die Alkinmetathese vor, welcher in Analogie zum *Chauvin*-Mechanismus auf einer Abfolge von formalen [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionsschritten basiert [33]. Der in Schema 4 abgebildete Mechanismus verläuft ausgehend von einem Metall-Alkylidinkomplex und einem Alkin über ein intermediär ausgebildetes Metallacyclobutadien. Im Falle einer „produktiven“ Katalyse bilden sich so ein neuer Alkylidinkomplex und ein neues Alkin. Dieser postulierte Mechanismus erschien umso überraschender, da zu dieser Zeit keine Reaktionen von Alkylidinkomplexen mit Alkinen bekannt waren und Carbinkomplexe des *Fischer*-Typs die Metathese von Alkinen nicht katalysieren [34].



Schema 4. Mechanismus der Alkinmetathese nach *Katz*.

In den darauffolgenden Jahren war es vor allem den Arbeiten von *R. R. Schrock* zu verdanken, dass der von *Katz* vorgeschlagene Mechanismus auch experimentell bestätigt werden konnte. 1978 gelang die Isolierung des ersten Wolframalkylidinkomplexes

$[\text{W}(\text{CCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]_2$ **5** (Abbildung 2), welcher sich aber aufgrund der hohen Reaktivität seiner Alkylidliganden für katalytische Anwendungen als ungeeignet erwies [35]. Mittels Substitution durch Alkoxidliganden konnte nur kurze Zeit später der analoge Neopentylidin-Komplex $\text{W}(\text{CCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_3$ **6** (Abbildung 2) vorgestellt werden [36]. Bei der Reaktion von **6** mit internen Alkinen wie z. B. 3-Heptin wurde selbst zur Verwunderung der Mitarbeiter bei Raumtemperatur die Bildung der Metatheseprodukte 3-Hexin und 4-Octin beobachtet [37]. Schon früh wurde vermutet, dass die katalytischen Eigenschaften dieser Metallkomplexe, wobei das Metall ($\text{M} = \text{Mo}$ und W) in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt (+6), von mehreren Faktoren beeinflusst werden:

1. die Alkoxidliganden müssen sterisch sehr anspruchsvoll sein, wodurch eine Dimerisierung zu einem bimetallischen Komplex unterdrückt werden kann,
2. die Alkoxidliganden müssen stark elektronenziehende Eigenschaften besitzen, um die Elektrophilie des Metallzentrums zu erhöhen.

Anhand verschiedener Modellkomplexe wurden diese Hypothesen von *R. R. Schrock* untersucht und sowohl bei Molybdän- als auch Wolframkomplexen ein eindeutiger Trend festgestellt. Es zeigte sich, dass eine erhöhte Elektrophilie des Metallzentrums die katalytischen Eigenschaften grundsätzlich verbessert, ein gewisser sterischer Anspruch der Liganden nicht unterschritten werden darf und dass die Molybdänkomplexe im Vergleich zu den analogen Wolframkomplexen im Allgemeinen eine geringere Aktivität aufweisen [38]. Zusätzlich gelang die röntgenographische Strukturaufklärung isolierter Metallacyclobutadiene $\text{W}(\text{C}_3\text{Et}_3)(\text{OR})_3$ ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl - DIPP (7a)}$, $\text{R} = \text{CH}(\text{CF}_3)_2$ (**7b**)), welche ihrerseits die Metathese von Alkinen katalysierten und somit die Richtigkeit des *Katz*-Mechanismus bestätigten [38, 39].

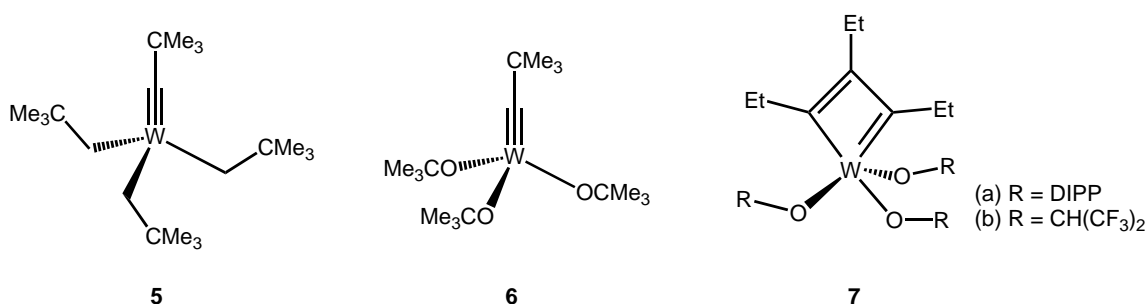
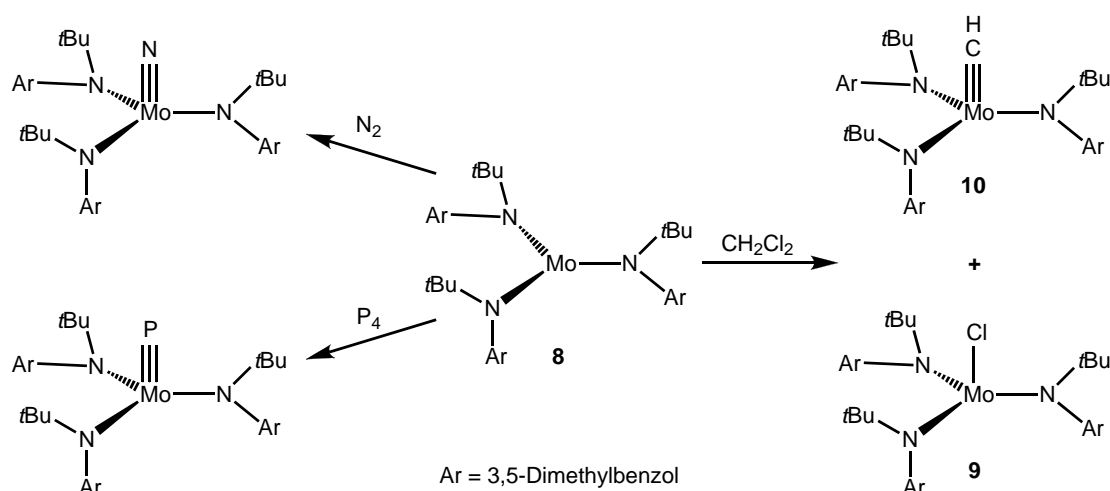


Abbildung 2. Alkylidinkomplexe **5**, **6** und Metallacyclobutadienkomplexe **7** nach *Schrock et al.*

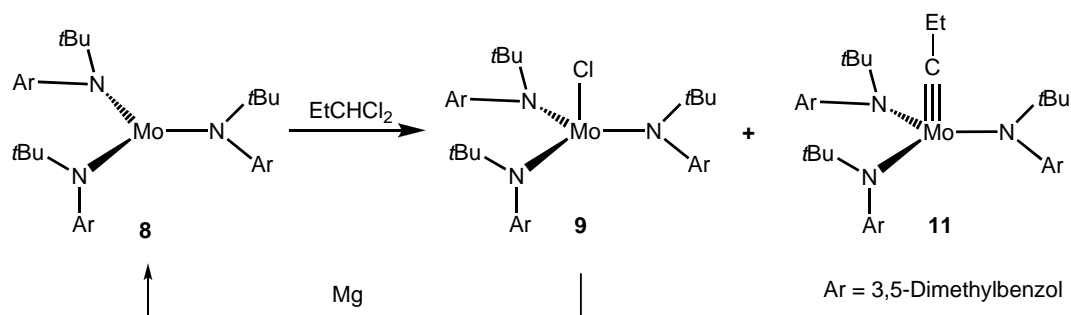
Parallel zu den vorgestellten Wolfram-Alkylidinkomplexen, wurden vor allem aufgrund der Tatsache, dass die ersten bekannten Katalysatorsysteme Molybdänkomplexe waren, Anstrengungen unternommen, analoge Komplexe des Molybdäns zu synthetisieren. Allerdings waren die anfangs erzielten Ausbeuten sehr gering oder sogar nicht

reproduzierbar, wodurch Molybdänkomplexe in der Folgezeit wenig an Bedeutung erlangten [40]. Im Vergleich zu den ersten wohldefinierten Alkylidinkomplexen war die Erkenntnis, dass bei der Reaktion von dimeren Wolframalkoxidkomplexen mit Metall-Metall-Dreifachbindungen [41] mit Alkinen oder Nitrilen die Metallbindungen gespalten werden und Alkylidinkomplexe bzw. Nitridokomplexe generiert werden können, nicht weniger spektakulär [42]. Auf diese Reaktion wird an einem späteren Punkt noch genauer eingegangen werden, da sie einen erleichterten Zugang zu Verbindungen wie **6** ermöglicht.

Erst gegen Ende der 1990er Jahre, nachdem C. C. Cummins zeigte, dass der Molybdän (III)-triamido-Komplex $\text{Mo}[\text{N}(\text{tBu})\text{Ar}]_3$ ($\text{Ar} = 3,5\text{-Dimethylbenzol}$) **8** bei stöchiometrischen Reaktionen die N-N-Dreifachbindungen des Distickstoffs aktiviert, erlebte die Alkinmetathese einen neuen Aufwind [43]. Den Arbeiten von A. Fürstner ist es zu verdanken, dass das enorme Potential von **8** [44] auch auf den Bereich der Alkinmetathese übertragen werden konnte (Schema 5). Die Beobachtung, dass das Lösen von Komplex **8** in Dichlormethan (CH_2Cl_2) einen Farbumschlag hervorruft, führte zu einer detaillierteren Studie dieser Reaktion. Man konnte in dieser Reaktionsmischung verschiedene Molybdänverbindungen nachweisen, doch als Hauptbestandteile werden die Molybdänkomplexe **9** und **10** in einem Verhältnis von 1:2 generiert (Schema 5) [45]. Der Molybdän (IV)-chloridkomplex **9** konnte röntgenographisch charakterisiert werden und zeigte in Toluol oberhalb von 80 °C katalytische Aktivität in der Alkinmetathese. Demgegenüber erwies sich der Methylidinkomplex **10** als katalytisch inaktiv, da aufgrund der terminalen Alkylidin-einheit das Metallzentrum destabilisiert wird und folglich unter Ligandenabspaltung zerfällt. Die katalytische Aktivität von **9** wird anhand der sterisch anspruchsvollen Amidoliganden erklärt, welche das Metallzentrum vor der Koordination von Donormolekülen abschirmen und somit die Lewis-Azidität aufrechterhalten [46]. Trotz der Kenntnis, dass bei der Reaktion von **8** mit CH_2Cl_2 nur ein geringer Anteil der aktiven Spezies erzeugt wird, gewann das „*in situ* System“ von A. Fürstner eine enorme Bedeutung als Katalysator in der Alkinmetathese, da es im Vergleich zu dem definierten Schrock-Komplex **6** eine erhöhte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wie Thioethern oder Aminen besitzt.


 Schema 5. Reaktionen von **8** mit N_2 , P_4 und CH_2Cl_2 [47].

Obwohl der terminale Alkyldinkomplex **10** selbst keinen effizienten Katalysator darstellt, haben dennoch mehrere Forschergruppen in den darauffolgenden Jahren versucht, basierend auf **10** einen hochaktiven Katalysator zu synthetisieren. 2003 stellte C. C. Cummins verschiedene Molybdän-Alkyldinkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Phenol-Liganden vor, deren hohe katalytische Aktivität in ersten Reaktionen nachgewiesen werden konnte [48]. Unabhängig davon entwickelte J. S. Moore eine neue „Recycling-Strategie“ in der von A. Fürstner vorgestellten Reaktion. Unter Verwendung von Reduktionsmitteln war es möglich, den entstehenden Komplex **9** (Molybdän in der Oxidationsstufe +4) wieder in **8** (Molybdän in der Oxidationsstufe +3) zu überführen [49]. Als bestes „Additiv“ erwies sich Magnesium, welches in Verbindung mit zwei Äquivalenten 1,1-Dichlorpropan die Isolierung des Propyldinkomplexes **11** erstmals in Ausbeuten über 90 % ermöglichte (Schema 6). Die Alkoholyse des Alkyldinkomplexes **11** erzeugte *in situ* effiziente Katalysatoren, wobei die Kombination mit *p*-Nitrophenol die besten katalytischen Ergebnisse lieferte. Mit diesen Systemen führte J. S. Moore auch ein neues Konzept in der Reaktionsführung von Alkinmetathesen ein. Durch Ausfällen des während der Metathese entstehenden Nebenproduktes kann das Gleichgewicht in Richtung des Produktes verschoben werden, wodurch die Ausbeuten erhöht werden konnten [50].



Schema 6. Reduktive „Recycling-Strategie“ nach J. S. Moore.

Der Einsatz der in diesem Kapitel vorgestellten Alkinmetathesekatalysatoren wird im Einzelnen in den nachfolgenden Punkten erläutert.

1.2.2 Alkinkreuzkupplungsmetathese

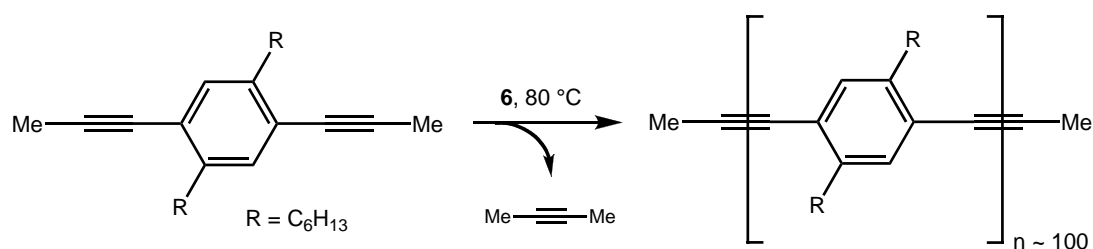
Ähnlich wie in der Olefinmetathese, zählt die Kreuzkupplungsmetathese von Alkinen (alkyne cross metathesis, ACM) zu den am wenigsten angewendeten Reaktionstypen innerhalb der Alkinmetathese. Im Allgemeinen dienen diese Umsetzungen primär zur Untersuchung auf katalytisch aktive Systeme. Dabei werden vor allem propinylierte Phenylderivate eingesetzt, welche im Sinne einer Homodimerisierung zu symmetrischen Acetylenen gekoppelt werden. *U. H. F. Bunz* untersuchte mit einem *in situ* System aus Mo(CO)_6 und Chlorphenol [51] den Einfluss der Substituenten an Arylpropinen bei hohen Reaktionstemperaturen (130-150 °C), wobei sich zeigte, dass elektronenreiche Systeme zu höheren Ausbeuten der Tolan-Derivate führen [52]. *A. Fürstner* studierte anhand von Homodimerisierungsreaktionen die Substratkompatibilität des klassischen *Mortreux*-Systems im Vergleich zu dem System **8**/ CH_2Cl_2 [53]. Er konnte die Überlegenheit des *in situ* generierten Katalysators **9** eindrucksvoll aufzeigen, da bei Anwesenheit von funktionellen Gruppen wie zum Beispiel Ether- oder Estergruppen das *Mortreux*-System katalytisch inaktiv ist. Ausserdem werden in diesem Artikel verschiedene Alkinkreuzmetathesen vorgestellt, in denen Komplex **8** in Verbindung mit CH_2Cl_2 ausgezeichnete Resultate bei der Bildung von unsymmetrischen Acetylenen, beispielsweise Benzosulfonylbutynylbenzol, liefert. Obwohl die ACM bislang keine konkrete Anwendung gefunden hat, liegt die Wichtigkeit dieses Reaktionstyps nicht zuletzt in der Tatsache, dass sie die erste beschriebene katalysierte Metathese von Alkinen ist [30, 31, 36a].

1.2.3 Polymerisations- und Cyclooligomerisierungsreaktionen

Im Gegensatz zur ACM besitzt die Polymerisation bzw. Cyclooligomerisierung von Alkinen speziell in den Materialwissenschaften ein größeres Anwendungspotential. Bereits Ende der 1980er Jahre wurde von einer ersten Polymerisation eines Alkins berichtet. *R. R. Schrock* machte sich die hohe Ringspannung des Cyclooctins zunutze und erreichte unter Anwendung des Katalysators **6** bzw. analoger Alkylidinkomplexe die Spaltung der C-C-Dreifachbindung. Allerdings konnte keine lebende Polymerisation zu linearem Polyoctin beobachtet werden, sondern nur die Bildung von oligomeren Cyclooctameren [54]. Später berichtete *G. C. Bazan* von einer weiteren Anwendungsmöglichkeit der Ringöffnungspolymerisation: aus einem

silylierten cyclischen Diin konnte ein lineares Disilanpolymer erhalten werden [55]. Diese Ringöffnungs-Alkinmetathese-Polymerisation (ring-opening alkyne metathesis polymerization, ROAMP) gewann aber in der Folgezeit wenig an Bedeutung, da es vor allem an geeigneten Substraten mangelte.

Mit einem anderen Reaktionstyp machten 1997 *Weiss et al.* auf sich aufmerksam. Erstmals unterzogen sie ein parasubstituiertes Bispropinylbenzolderivat einer Alkinmetathese, wobei unter Verwendung des Katalysators **6** in einer Acyclischen-Diinmetathese-Polymerisation (acyclic diyne metathesis polymerization, ADIMET) die Monomereinheiten zu einem langkettigen Poly(*p*-phenylen)ethinylen (PPE) aufgebaut werden konnten (Schema 7) [56]. Die Reaktion wurde bei 80 °C im Vakuum in hochsiedenden Lösungsmitteln durchgeführt, wodurch das entstehende 2-Butin kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt werden konnte. Die entstandenen Polymere besaßen die gleichen optischen und elektronischen Eigenschaften wie die PPEs, welche bislang nur über sehr aufwendige Kondensationsreaktionen wie die palladiumkatalysierte Heck-Cassar-Sonogashira-Kupplung synthetisiert werden konnten [57]. Dabei werden aromatische Dihalogenide mit Alkinen mittels Palladium-Katalysatoren in vielen Einzelschritten polykondensiert. Zudem ist diese Methode mit den typischen Problemen palladiumkatalysierter Reaktionen behaftet, wie der Dehalogenierung, dem Auftreten von Diin-Einheiten im Polymer sowie der schwierigen Abtrennung von phosphor- und palladiumhaltigen Katalysatorrückständen.

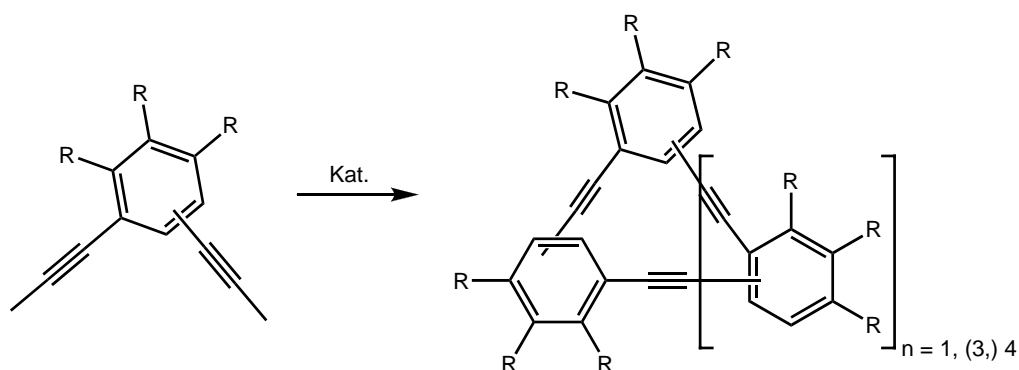


Schema 7. ADIMET-Reaktion zur Synthese von PPEs.

ADIMET-Reaktionen wurden später auch mit den leichter handhabbaren *Mortreux*-Systemen unternommen. Dabei gelang es *U. H. F. Bunz* fast quantitativ hochreine PPEs zu isolieren [58], welche im Falle von zwei verschiedenen Monomereinheiten sogar als Copolymere vorlagen [59]. Das von *J. S. Moore* vorgestellte *in situ* System **11**/*p*-Nitro-phenol ermöglichte zudem die Polymerisation von Thiopheneinheiten zu Poly(2,5-thienylenethinylenen) und erweiterte somit das Spektrum an verträglichen Funktionalitäten [60]. Die faszinierenden optischen und elektronischen Eigenschaften der PPEs beruhen auf ihrem ausgeprägten konjugierten π -System, was sie zu organischen Halbleitern macht. Durch ihre erhöhte photophysikalische Stabilität im Vergleich zu den länger bekannten Poly(*p*-phenylen-

vinylenen) (PPV) und ihrer erstaunlichen fluoreszierenden Eigenschaften wird den PPEs in naher Zukunft eine aussergewöhnliche Rolle in den Materialwissenschaften zukommen [61]. Abgesehen von der Tatsache, dass PPEs als molekulare Drähte gelten, finden sie auch erste Anwendungen in OLEDs (organic light emitting devices) und in der Sensorik.

Ändert man das Substitutionsmuster der Monomere der PPEs von „*para*“ zu „*ortho*“ oder „*meta*“, so können Makrozyklen aufgebaut werden, welche außergewöhnliche Strukturen ausbilden und über neuartige molekulare Eigenschaften verfügen [62]. Diese dipropinylierten Aromaten setzte erstmals *U. H. F. Bunz* in der Alkinmetathese ein, wobei im Falle des *meta*-substituierten Monomers der hexamere Makrozyklus in geringen Ausbeuten isoliert werden konnte (Schema 8 mit $n = 4$ für *meta*-Systeme) [63]. Die Cyclisierung der *ortho*-substituierten Aromaten mit katalytischen Mengen an **6** führte zur Ausbildung von Trimeren in guten Ausbeuten (Schema 8 mit $n = 1$ für *ortho*-Systeme) [64]. Durch Variation des Substitutionsmusters der monomeren Diine und der Katalysatoren gelangen durch Alkinmetathesereaktionen spektakuläre Synthesen von verschiedenen Makrozyklen, welche zum Teil in sehr guten Ausbeuten isoliert werden konnten [65]. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Anwendung der Alkinmetathese in der Cyclooligomerisierung von dialkinylierten Aromaten einen neuen, effizienten Zugang zu Makrozyklen verschafft, welche bislang nach den konventionellen Methoden nur schwer zugänglich waren [66].



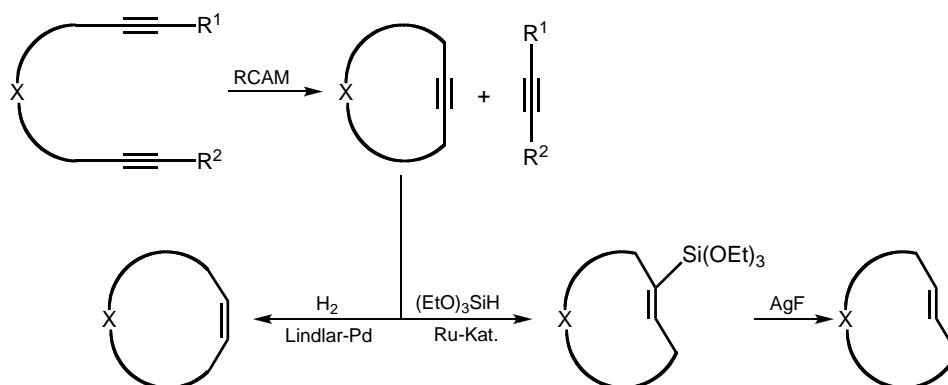
Schema 8. Cyclooligomerisierungsreaktionen.

1.2.4 Ringschluss-Alkinmetathese

Wie bereits unter 1.1 angedeutet, hat sich die Ringschlussmetathese von Alkenen (RCM) in den letzten Jahren zu einem der wichtigsten Werkzeuge der organischen Chemie entwickelt, da sie auf elegante Weise die Bildung von Cycloalkenen mit einer Ringgröße > 5 ermöglicht, welche speziell in der Synthese von komplexen Naturstoffen eine große Rolle spielen [29]. Trotz der beeindruckenden Anwendungsmöglichkeiten darf das Problem der fehlenden Stereokontrolle der neu geformten C-C-Doppelbindung nicht außer Acht gelassen werden [67]. Die erhaltenen Produkte liegen meistens als Gemische aus (*E*)- und (*Z*)-Isomer vor, deren Auftrennung zuweilen mit großen Schwierigkeiten behaftet ist. Dieser doch erhebliche Nachteil der RCM wird bei der Ringschluss-Alkinmetathese (ring-closing alkyne metathesis, RCAM) umgangen, da bei der metathetischen Cyclisierung eines Diins zu einem Cycloalkin nur ein Stereoisomer erhalten wird. Den Pionierarbeiten von A. Fürstner ist es zu verdanken, dass der Einsatz der Alkinmetathese für die Cyclisierung von Alkinen jedem Organiker zur Verfügung steht. Seine Strategie bestand in einer zweistufigen Synthese der (*Z*)-Cycloalkene, welche mittels RCAM und anschließender kontrollierter Hydrierung der C-C-Dreifachbindung dargestellt werden sollen [68]. Die partielle Reduktion der neugebildeten Dreifachbindung des Cycloalkins erfolgt mit einer Lindlar-katalysierten Hydrierung selektiv zum (*Z*)-Isomer (Schema 9). In den ersten erfolgreichen RCAM-Reaktionen wurde Komplex **6** verwendet, welcher unter großer Verdünnung ($< 0,02\text{M}$) eine Reihe von funktionellen Gruppen in den Substraten tolerierte, wodurch Lactame, Lactone und cyclische Silylether mit Ringgrößen ≥ 12 in guten Ausbeuten isoliert werden konnten [69]. Zusätzlich wurden verschiedene Wolfram-Alkylidinkomplexe auf ihre katalytische Aktivität in der RCAM getestet, wobei sich **6** als effektivster Wolfram-Katalysator erwies [70]. Das *in situ* System von Mortreux offenbarte neben der geringeren Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen in den Substraten auch den Nachteil der erfordernten hohen Reaktionstemperaturen, was folglich den Zugang zu empfindlichen Naturstoffen verschloss [71]. Mit der Einführung des *in situ* Katalysators **8**/ CH_2Cl_2 [45] eröffneten sich weitere Anwendungen der RCAM in der Naturstoffsynthese bis hin zur Totalsynthese von verschiedenen Epothilonen, Prostaglandin oder Lactrunculin [72].

Obwohl die Kombination aus RCAM und anschließender partieller Reduktion der Dreifachbindung mit einem Lindlar-Katalysator die Darstellung von (*Z*)-Cycloalkenen auf beeindruckender Weise ermöglicht, blieb der Zugang zu den entsprechenden (*E*)-Isomeren längere Zeit versperrt. Zuletzt präsentierten parallel B. M. Trost [73] und A. Fürstner [74] eine elegante Methode, Alkine zu den entsprechenden *trans*-Alkenen zu reduzieren. Wie in

Schema 9 abgebildet ist, kann die C-C-Dreifachbindung rutheniumkatalysiert mit Triethoxysilan $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ hydrosilyliert werden. Diese Addition erfolgt in hohem Maße chemo- und stereoselektiv in *trans*-Position. Als bestes Reagenz für die Desilylierung stellte sich Silberfluorid (AgF) heraus, wodurch über eine dreistufige Synthese die entsprechenden (*E*)-Cycloalkene in hohen Ausbeuten und unter milden Reaktionsbedingungen dargestellt werden konnten.



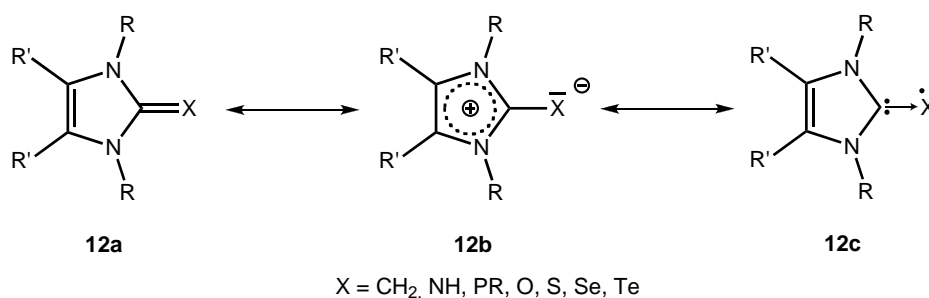
Schema 9. Synthesestrategie von *Z*- und *E*-konfigurierten cyclischen Alkenen nach A. Fürstner.

Neben der Anwendung der RCAM in der Naturstoffsynthese existieren noch wenige Berichte über den Einsatz der Alkinmetathese zum Aufbau von Metallamakrozyklen, wobei die isolierten monomeren Rheniumkomplexe mit deren Oligomeren in Konkurrenz standen [75]. Dieser Gesichtspunkt, dass RCAM-Reaktionen bei sehr hohen Verdünnungen durchgeführt werden müssen, um die Bildung von oligomeren Cycloalkinen zu unterdrücken, wird an einem späteren Punkt dieser Arbeit noch genauer beleuchtet.

Zusammenfassend kann der Alkinmetathese ein enormes Potential sowohl in der Naturstoffsynthese als auch in der Polymerchemie attestiert werden, da sie sich in nur wenigen Jahren zu einer nützlichen und gut verstandenen Technik entwickelt hat. Allerdings beschränkt sich ihr Einsatz noch auf eine überschaubare Anzahl an Arbeitsgruppen, da Katalysatoren wie **6** und das *in situ* System **8**/ CH_2Cl_2 nur unter aufwendigen Inertbedingungen handhabbar sind. Das klassische *Mortreux*-System hingegen zeigt nur bedingte Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen und erfordert zudem harsche Reaktionsbedingungen. Falls aber in Zukunft, ähnlich wie bei der Olefinmetathese, diese Reaktion noch besser aufgeklärt und die Katalysatoren effektiver und benutzerfreundlicher werden, wird die Metathese von Alkinen bald zum Standardrepertoire des Chemikers zählen [76].

1.3 Imidazolin-2-iminato-Liganden

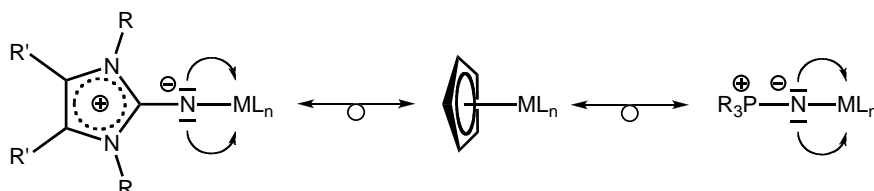
Nachdem Anfang der 1990er Jahre A. J. Arduengo, III, die Isolierung stabiler *N*-heterocyclischer Carbene (NHC) berichtete [77], erschienen unzählige Beiträge über die Koordination dieser Liganden sowohl an Hauptgruppenelemente als auch auf dem Gebiet der Übergangsmetalle und Seltenen Erden [78]. Mittlerweile haben sich diese Singulett-Carbene als ausgezeichnete Donorliganden etabliert und sind in vielen Forschungsgebieten wie der homogenen Katalyse [79], den Materialwissenschaften [80] und der Medizinwissenschaft [81] allgegenwärtig. Die aussergewöhnliche Stabilität der NHCs beruht auf der Eigenschaft des Imidazolium-Ringes auf beeindruckende Weise eine positive Ladung zu stabilisieren. Falls der Imidazolium-Ring exocyclisch an der 2-Position erweitert wird, so kann diese hohe Basizität auf die Einheit X übertragen werden. Folglich muss in den resultierenden Systemen **12** auch die ylidische Struktur **12b** in Betracht gezogen werden (Schema 10) [82]. Bei Phosphinidin-Derivaten ($X = PR$) wird diese Bindung sogar als Donor-Akzeptor-Bindung, ähnlich wie in Fischer-Carbenen, beschrieben, was in der mesomeren Grenzstruktur **12c** in Schema 10 resultiert [83].



Schema 10. Mesomere Grenzstrukturen **12a-c** von Imidazol-Systemen.

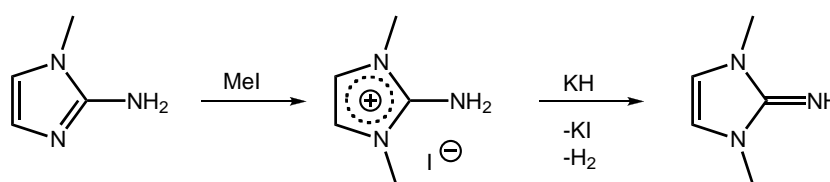
Handelt es sich bei der exocyclischen Einheit X um eine Imino-Funktion NR, so werden 2-Iminoimidazoline erhalten. Diese Liganden können durch ihren Orbitalsatz als 2σ , 4π -Elektronen-Donoren fungieren und weisen somit eine bindungstheoretische Parallele zu den in der Koordinationschemie etablierten Phosphoraniminato-Liganden (R_3PN^-) [84] auf. Im Vergleich zu den Phosphoraniminato-Liganden sollten diese Imidazolin-2-iminato-Liganden über bessere Donoreigenschaften verfügen, da der Imidazolium-Ring in der Lage ist, eine positive Ladung im Vergleich zu Phosphinen noch effektiver zu stabilisieren, wodurch dem exocyclischen Stickstoffatom eine höhere negative Partialladung zukommt. Zieht man diese Grenzsituation in Betracht, so kann dieser Ligand ähnlich wie ein monoanionischer Cyclopentadienyl-Ligand (Cp^-) mit bis zu sechs Elektronen an ein Metallzentrum koordinieren. Aufgrund dieser ähnlichen elektronischen Bindungssituation in Metallkomplexen

(*Isolobal*-Beziehung [85]), stellt der Imidazolin-2-iminato-Ligand (ImN) ein monodentates Analogon zu den Cp-Liganden und ein Carben-Analogon zu den R_3PN -Liganden dar (Schema 11). Hält man sich speziell die Erfolgsgeschichte des Cp-Liganden in der Organometallchemie vor Augen - etwa 80 % aller metallorganischen Verbindungen tragen einen Cp-Liganden [86] - so erscheint es verwunderlich, dass zu Beginn dieser Dissertation nur wenige Beispiele an Imidazolin-2-iminato-Komplexen bekannt waren [87, 88].



Schema 11. Bindungssituation von ImN-Liganden, Cp-Liganden und R_3PN -Liganden in Metallkomplexen.

Ein Grund hierfür mag die fehlende Ligandenvariation sein, denn bis 2004 existierte der Zugang zu diesem Ligandensystem nur über die von *Kuhn et al.* beschriebene Syntheseroute [87a]. Ausgehend von 2-Amino-1-methylimidazol und Methyljodid wird das entstehende dimethylierte 2-Amino-1,3-dimethylimidazoliumiodid mit Kaliumhydrid zum neutralen Iminliganden deprotoniert, wodurch die Beschränkung auf methyl-substituierte Imidazol-derivate in dieser Reaktionssequenz erklärt werden kann (Schema 12). Der Arbeitsgruppe von *M. Tamm* gelang ein universeller Zugang zu diesen Iminliganden, wodurch ein breites Substitutionsmuster der Reste R und R' von **12** (X = NH) etabliert werden konnte und somit das Ligandensystem je nach Bedarf sowohl elektronisch wie auch sterisch variiert werden kann [88].



Schema 12. Syntheseroute von ImN-Liganden nach *Kuhn et al.*

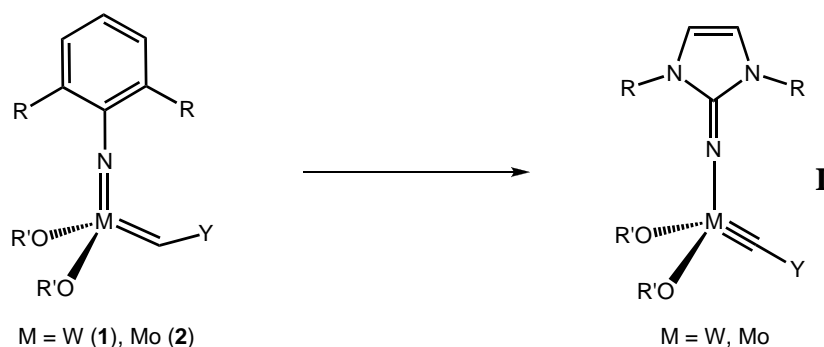
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass 2-Iminoimidazoline eine den Phosphoran-iminato-Liganden überlegene π -Donorfähigkeit besitzen und ein vergleichbares Koordinationsverhalten in Übergangsmetallkomplexen wie der Cp-Ligand zeigen. Daher sollte das in der Organometallchemie schon mehrmals erfolgreich angewendete Konzept, die Phosphaneinheit in einem Metallkomplex durch ein *N*-heterocyclisches Carben auszutauschen, wie im Falle des *Grubbs-Katalysators der zweiten Generation* **4**

eindrucksvoll bewiesen wurde, übertragen auf den Imidazolin-2-iminato-Liganden auch zu verbesserten Eigenschaften führen.

1.4 Zielsetzung

Obwohl das Prinzip der Alkinmetathese bereits seit mehr als 30 Jahren bekannt ist, kommt der Metathese von Alkinen im Vergleich zur Olefinmetathese kaum Bedeutung zu. Wie bereits im Kapitel 1.2 zusammengefasst wurde, könnte die Entwicklung neuer effizienterer Katalysatoren dazu beitragen, dass die Vorteile der Alkinmetathese in naher Zukunft in der Naturstoffsynthese und den Materialwissenschaften vermehrt ausgenutzt werden können.

Ziel dieser Doktorarbeit war es, mit Hilfe des Imidazolin-2-iminato-Liganden neue Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren, welche auf dem Gebiet der Alkinmetathese als Katalysatoren eingesetzt werden können. Die zugrunde liegende Strategie in diesem Vorhaben bestand in der Substitution des dianionischen Imidoliganden in **1** durch einen monoanionischen Imidazolin-2-iminato-Liganden. Wie in Schema 13 illustriert, muss, orientiert an der ionischen Zählkonvention, im Falle des Übergangsmetallkomplexes folglich der dianionische Alkylidenrest $[\text{YHC}^{2-}]$ in **1** durch einen formal dreifach negativ geladenen Alkylidinliganden $[\text{YC}^{3-}]$ ausgetauscht werden, um erneut zu einer Neutralverbindung zu gelangen. Der resultierende Alkylidinkomplex **I** sollte, ähnlich wie **1** in der Olefinmetathese, eine hohe katalytische Aktivität in der Alkinmetathese aufweisen. Zudem könnte aufgrund der definierten Struktur dieser neuartigen Komplexe, der mechanistische Ablauf der Alkinmetathese detaillierter studiert werden, woraus wichtige Informationen für weitere Systeme gewonnen werden könnten.



Schema 13. Design-Strategie neuartiger Alkinmetathesekatalysatoren **I**.

2. Ergebnisse und Diskussion

Im einleitenden Teil wurden die Ziele der vorliegenden Doktorarbeit näher erläutert, welche in der Synthese neuartiger Alkylidinkomplexe liegen. Zudem sollen diese Komplexverbindungen in ersten Testreaktionen auf ihre katalytische Aktivität in der Alkinmetathese untersucht werden. Wie bereits in 1.3 erwähnt, erscheint ein Imidazolin-2-iminato-Ligand aufgrund seiner flexiblen Koordinationseigenschaften und großen Variationsmöglichkeit der Reste als geeigneter Ligand für den Aufbau eines neuartigen Katalysatorsystems. Im Folgenden wird dieser Ligand detaillierter vorgestellt.

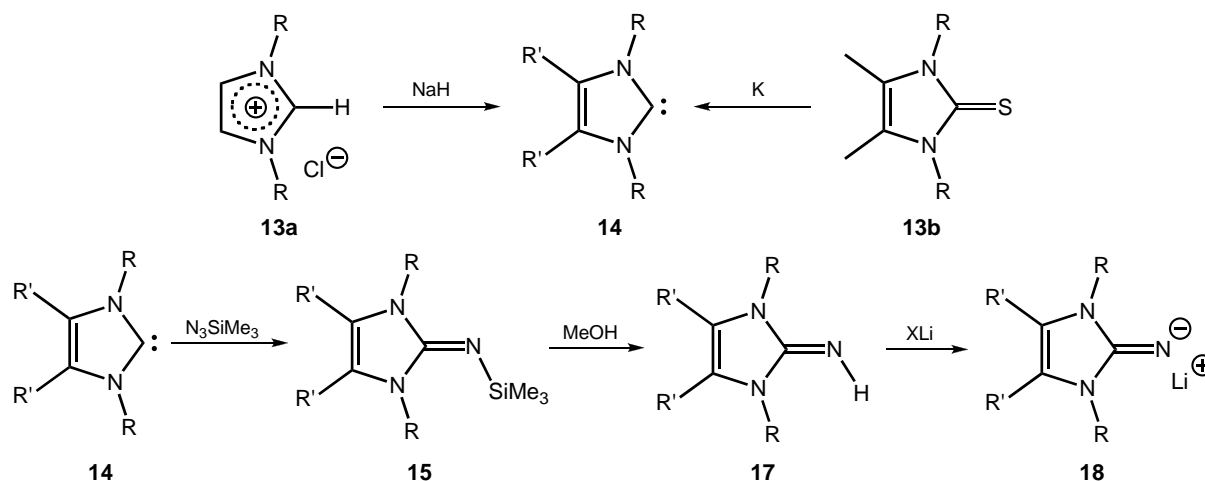
2.1 Der Imidazolin-2-iminato-Ligand

2.1.1 Synthese der Imidazolin-2-iminato-Liganden

Wie bereits angedeutet, gelang im Arbeitskreis *Tamm* im Vorfeld dieser Dissertation die Entwicklung einer neuen Synthesestrategie der 2-Iminoimidazoline, welche eine vielseitige Variation der Substituenten am Liganden ermöglichte. Im Gegensatz zur *Kuhn*-Route dient nicht das 2-Amino-1-methylimidazol als Ausgangsverbindung, stattdessen greift man auf die stabilen *Arduengo*-Carbene **14** zurück (Schema 14). Der Schlüsselschritt dieser Synthese liegt in einer *Staudinger-Reaktion*, von welcher bereits 1919 zwischen Triphenylphosphanen und Aziden berichtet wurde [89]. In Analogie zu dieser Reaktion, sollte das Carben **14** im Sinne eines nukleophilen Angriffs an das terminale Stickstoffatom der Azidgruppe ein intermediäres Triazen bilden [90], welches unter Stickstofffreisetzung das 2-Iminoimidazolin **15** generiert. Dieser Mechanismus wird durch die Beobachtung, dass bei der Reaktion von Imidazolin-2-ylidenen mit Alkyl- und Arylaziden stabile Triazene auftreten, bekräftigt [91].

Die Ylidene **14** können in zwei Schritten nach A. J. *Arduengo, III*, (**14a**, **14c**, **14d** und **14e**) [92] bzw. nach *Kuhn et al.* (**14b** und **14f**) [93] hergestellt werden. Im Falle der C-4 und C-5 protonierten Carbene (**14a**, **14c**, **14d** und **14e**) werden zunächst in einer Vierkomponentenreaktion aus Glyoxal, Paraformaldehyd, einem Amin und einem Ammoniumsalz unter Kondensation die Imidazoliumchloride **13a** isoliert. Anschließend erfolgt die Deprotonierung mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Kalium-*tert*-butylat, wobei die freien Carbene in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Die Darstellung der C-4 und C-5 methylierten Carbene (**14b** und **14f**) verläuft über eine Thionzwischenstufe. Bei der Reaktion von Thioharnstoffen mit 3-Hydroxy-2-butanon erhält man die Imidazol-2-thione **13b** in guten Ausbeuten, welche durch Kalium zu den entsprechenden Carbenen reduziert werden können.

Schema 14 zeigt die in unserem Arbeitskreis synthetisierten Carbene **14** und 2-Iminoimidazoline **15** und **17**. Im Rahmen meiner Doktorarbeit fokusierte ich mich auf die Verwendung der Systeme **a** und **b**, auf welche im Folgenden genauer eingegangen wird.



a: R = *t*Bu, R' = H; **b:** R = *i*Pr, R' = Me; **c:** R = *i*Pr, R' = H; **d:** R = Mes, R' = H; **e:** R = Dipp, R' = H; **f:** R = Me, R' = Me

Schema 14. Synthese von Imidazolin-2-iminato Liganden nach Tamm *et al.*

2.1.1.1 Synthese des 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-imins

In Anlehnung an die Synthese silylierter Phosphoranimine ($R_3P=NSiMe_3$) [84d], die durch thermische Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Organophosphanen unter Stickstoffabspaltung erhalten werden können, gelingt die Isolierung des analogen Trimethylsilyl substituierten Carbenimin **15**. Die Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden **14a** mit 2,4 Äquivalenten Trimethylsilylazid in Toluol führte nach 72 Stunden unter Rückfluss zu dem silylierten 2-Iminoimidazolin **15a** in 88 % Ausbeute. Durch Umkristallisation des beigen Feststoffes aus einer gekühlten Hexanlösung konnten farblose Kristalle von **15a** erhalten werden, welche röntgenographisch charakterisiert werden konnten [88a]. Die Bildung von **15a** geht einher mit einer signifikanten Hochfeldverschiebung der Resonanz der Wasserstoffatome an C-4 und C-5 im 1H -NMR-Spektrum von 6,77 ppm nach 6,03 ppm. Die Singulets bei 1,36 ppm und 0,52 ppm können den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen des Imidazolium-Ringes und der Trimethylsilyl-Gruppe zugeordnet werden. In einer quantitativen Reaktion erfolgte die Umsetzung des „TMS-Derivats“ **15a** zum 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-imin **17a**. Durch Lösen von **15a** in Methanol und zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur gelang die Desilylierung unter sehr milden Reaktionsbedingungen. Das Imin **17a** konnte in Form eines farblosen kristallinen Festoffes erhalten werden, der bei 40 °C im Hochvakuum als farblose Kristalle sublimiert. Im 1H -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz des

Iminprotons als breites Singulett bei 4,64 ppm. Zudem verschiebt sich die Resonanz des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum um fast 20 ppm Richtung tieferes Feld auf 153,3 ppm. Die Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle zeigt, dass **17a** im Festkörper als Dimer mit einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Molekülen vorliegt. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, bestehen abgesehen von diesen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen noch schwache intramolekulare Wechselwirkungen, welche aber zu vernachlässigen sind. Im Vergleich zum silylierten Derivat **15a** (1,275(3) Å) weist das Imin **17a** mit 1,295(2) Å eine verlängerte C1-N1-Bindung zum exocyclischen Stickstoff auf, was auf einen erhöhten ylidischen Charakter in **17a** schließen lässt. Abgesehen von diesem Wert deuten die restlichen Parameter der Strukturen, sowohl von **15a** als auch von **17a**, darauf hin, dass in den 2-Iminoimidazolinen **15** und **17** die nicht-ylidische mesomere Grenzstruktur **12a** den größten Anteil besitzt.

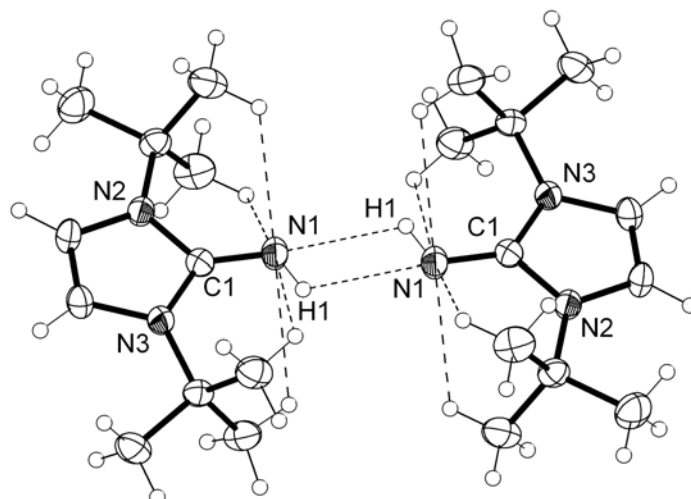


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung von **17a** mit intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

2.1.1.2 Synthese des 4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-imins

Wie bereits angedeutet, erlaubt die Syntheseroute von *M. Tamm* einen eleganten synthetischen Zugang zu einem breiten Spektrum an 2-Iminoimidazolinen. Das 4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazolin-2-imin-Derivat ist verglichen mit **15a** sterisch etwas weniger anspruchsvoll, womit in Hinblick auf Übergangsmetallkomplexe ein Liganden zur Verfügung steht, der ein „Feintuning“ des räumlichen Anspruchs erlaubt. Die Darstellung des 4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-yliden erfolgt über die von *Kuhn et al.* vorgestellte Methode [93]. Ausgehend von N,N'-Diisopropylthioharnstoff und 3-Hydroxy-2-butanon wurde zunächst das 4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-thion **13b** als farbloser Feststoff in 60 % isolierter Ausbeute erhalten. Die Reduktion des Thions zum freien Carben **14b** erfolgte mit metallischem Kalium bei tiefen Temperaturen in THF. Das Carbenkohlenstoffatom erfährt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine charakteristische Tieffeldverschiebung seiner Resonanz von 160,7 ppm im Thion nach 205,9 ppm. Eine solche Verschiebung ist ein typisches Merkmal der singulett Carbene. **14b** wurde in analoger Weise wie **14a** mit mehr als zwei Äquivalenten Trimethylsilylazid versetzt, wobei ein braunes Öl erhalten werden konnte. Die Aufreinigung dieses Rohprodukts konnte mittels Kugelrohrdestillation bei 180 °C und 9 mbar erzielt werden, worauf ein farbloses bis blass gelbes Öl isoliert werden konnte. Die Silylierung führt zu einer ausgeprägten Tieffeldverschiebung der Isopropylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum. So erscheint das Septett dieser Methinprotonen bei 4,61 ppm, was einer Verschiebung von 0,66 ppm entspricht. Entsprechend wird die Resonanz des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 144,4 ppm detektiert, also um etwa 60 ppm zum höheren Feld verschoben. Sowohl **15a** als auch **15b** weisen in den ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren nur einen Satz an Signalen auf, weshalb diesen silylierten Iminen eine *pseudo*- C_{2v} -Symmetrie in Lösung zugesprochen werden muss. Dies kann zum einen durch die annähernd lineare Anordnung der C1-N1-Si-Einheit ($169,3(2)^\circ$ bei **15a**) und zum anderen aufgrund einer schnellen Rotation um die N1-C1-Bindung auf der NMR-Zeitskala erklärt werden. Die Desilylierung von **15a** erfolgte bei der Umsetzung mit Methanol bei Raumtemperatur in quantitativen Ausbeuten zum Imin **17b**, das als gelbes Öl isoliert werden konnte. Ähnlich wie bei **17a**, ist die Resonanz des Iminprotons als breites Singulett bei 4,31 ppm im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen, wohingegen die restlichen Signalgruppen nur eine geringe Verschiebung erfahren. Durch Sublimation von 4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-imin konnten farblose Einkristalle von **17b** erhalten werden, wovon einer erfolgreich einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnte. Abgesehen von der

fehlenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung, weist die Molekülstruktur von **17b** große Parallelen zu **17a** auf. Diese strukturellen Daten von **17a** und **17b** decken sich gut mit den Angaben, welche von *Kuhn et al.* über 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin berichtet wurden [87a]. Die C1-N1-Bindung liegt in allen Fällen [1,295(2) Å in **17a**; 1,294(3) Å in **17b**; 1,296(2) Å in 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin] im Bereich einer C(sp²)-N(sp²)-Doppelbindung (1,28 Å) [94], wodurch in diesen Systemen der nicht-ylidische Grenzstruktur **12a** die größte Bedeutung zukommt.

Neben diesen beiden vorgestellten Iminen konnten in unserer Arbeitsgruppe auch die Imine **17c** und **17d** röntgenographisch untersucht werden, deren detaillierte Diskussion in verschiedenen Berichten zu finden ist [95]. Nennenswert ist, dass bei der Silylierung von **14c** ein Produktgemisch aus monosilylierten 2-Iminoimidazolin **15c** (65 %) und, zu einem nicht unerheblichen Anteil, ein disilyliertes Carbenimin **16** (15 %) erhalten wird, dessen Struktur in Abbildung 4 zu sehen ist. Die Silylgruppe an der 4-Position beeinflusst dabei die strukturellen Parameter des 2-Iminoimidazolin-Gerüsts unwesentlich, da die Bindungslängen und -Winkel mit denen von **15c** fast identisch sind. Diese Beobachtung, dass die HC=CH Einheit in 4,5-Position aktiviert und silyliert werden kann, wurde bereits in mehreren Fällen der *N*-heterocyclischen Carbenen im Sinne einer ungewöhnlichen Bindungssituation beschrieben [96].

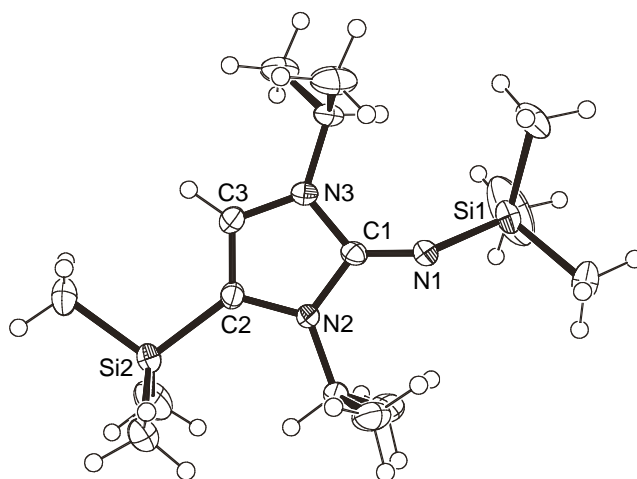


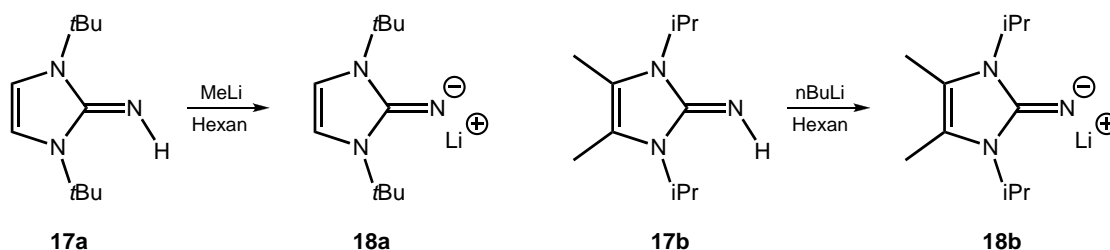
Abbildung 4. ORTEP Darstellung des disilylierten Iminoimidazolin **16**.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass bereits 2001 die Reaktion zwischen 1,3-Dimesithylimidazolin-2-yliden und Trimethylsilylazid von einer kanadischen Arbeitsgruppe beschrieben wurde, wobei deren Schlussfolgerung, dass als Produkt das 1,3-Dimesithyl-2-iminoimidazolin **17d** erhalten wird, aufgrund der analytischen Daten sehr stark angezweifelt werden muss [97].

Sowohl die *N*-silylierten 2-Iminoimidazoline **15** als auch die Imine **17** stellen nützliche Ausgangsverbindungen für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen dar. Bislang konnten in mehreren Beispielen die *N*-silylierten Derivate erfolgreich über die Spaltung der N-Si-Bindung an Übergangsmetalle komplexiert werden, wobei entweder ein Trimethylsilylhalogenid oder Hexamethyldisiloxan als Nebenprodukt erhalten wird [82b, 87, 88, 98]. Die entsprechenden Imine können zudem verbrückend über Ethyleinheiten oder Pyridinfragmente als bidentate bzw. tridentate Liganden eingesetzt werden [99]. Desweiteren können die Imine **17** deprotoniert und in Form ihrer Alkalimetall-Salze für Komplexbildungsreaktionen verwendet werden. Im folgenden Abschnitt werden die Lithiumverbindungen **18** genauer vorgestellt.

2.1.2 Synthese der Lithium-Salze von 2-Iminoimidazolinen

Im letzten Kapitel wurde die Synthese der *N*-silylierten 2-Iminoimidazoline und deren Imine, sowie deren Einsatz als Liganden in Übergangsmetallkomplexen beschrieben. Im Rahmen dieser Doktorarbeit war die Darstellung der Lithium-Verbindungen des Imidazolin-2-iminato-Liganden notwendig, da versuchte Komplexbildungsreaktionen mit den TMS-Derivaten scheiterten. Die Synthese der Lithium-Salze erfolgte über die Deprotonierung der Imine **17** mit einem Lithiumorganyl.



Schema 15. Synthese der Lithium-Salze **18a** und **18b**.

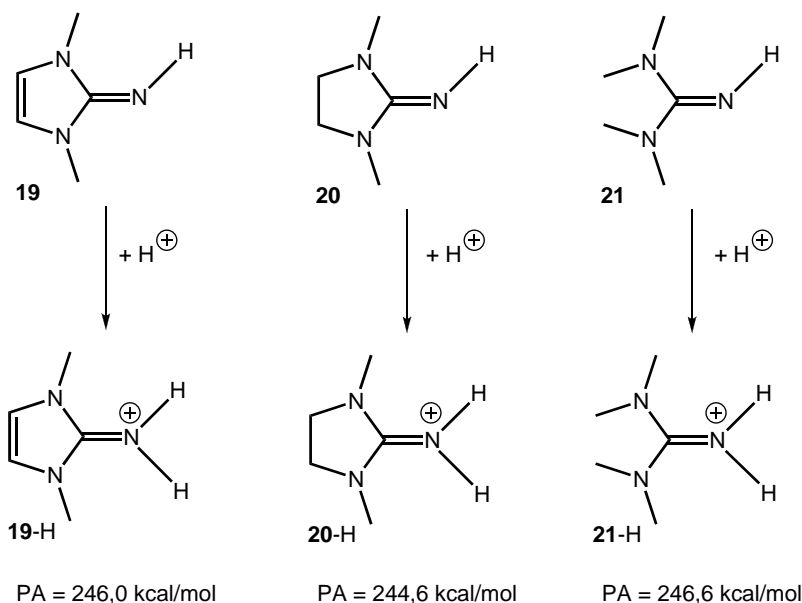
Wie in Schema 15 abgebildet, gelang die Lithiierung des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-iminoimidazolin **17a** mit einer MeLi-Lösung in Hexan bei tiefen Temperaturen. Nach zwei Stunden bildete sich fast quantitativ das Lithium-Salz **18a**, welches als weisser Feststoff isoliert werden konnte. Die Deprotonierung äußerte sich im ¹H-NMR-Spektrum durch das Verschwinden der ehemaligen N-H-Resonanz und einer Tieffeldverschiebung der beiden Singulets der *tert*-Butylgruppen und der Protonen an C-4- und C-5-Position um ca. 0,1 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum erfährt das ehemalige Carbenkohlenstoffatom eine Verschiebung um 12 ppm zu höherem Feld, wohingegen die restlichen Signalgruppen kaum verändert werden. Versuche

17a mit anderen Lithiumorganylen zu deprotonieren, schlugen fehl, da zum Teil mehrfache Deprotonierungen zu beobachten waren.

In einer ähnlichen Weise konnte 4,5-Dimethyl-1,3-diisopropyl-2-iminoimidazolin **17b** in sein entsprechendes Salz überführt werden. Die Deprotonierung erfolgte in ähnlich großen Ausbeuten mit einem Äquivalent *n*BuLi in Hexan bei -30 °C. Im ¹H-NMR-Spektrum des erhaltenen weissen Feststoffes konnte ebenfalls eine generelle Tieffeldverschiebung der Resonanzen registriert werden, wobei das Septett der Isopropylgruppen mit 0,6 ppm am deutlichsten beeinflusst wurde. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer theoretischen Erhöhung der Elektronendichte im Imidazolium-Ring der Lithium-Verbindungen **18**. Analog zu **18a** sind im ¹³C-NMR-Spektrum von **18b**, abgesehen von der Verschiebung des C2-Signals um 5,5 ppm zu höherem Feld, die Molekülgruppen in ihrer Kernabschirmung sehr ähnlich zu **17b**. Die isolierten Lithium-Salze **18** stellen gute Ausgangsverbindungen für weitere Komplexierungsreaktionen des Imidazolin-2-iminato-Liganden an Übergangsmetalle dar, da die resultierenden Salzmetathesereaktionen im Allgemeinen eine hohe Triebkraft besitzen.

2.1.3 Theoretische Studien zu 2-Iminoimidazolinen

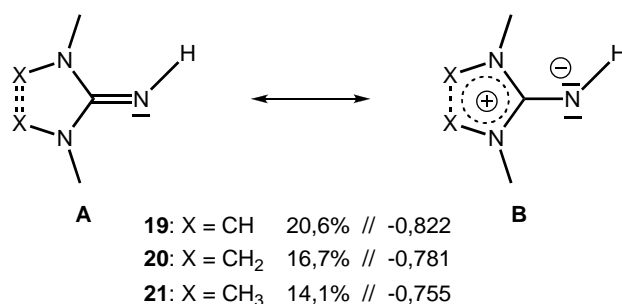
In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurden die 2-Iminoimidazoline als interessante Ligandensysteme eingeführt und deren Synthese beschrieben. Da diese Carbenimine *per se* aufregende Verbindungen darstellen, wurden ihre elektronischen Parameter in umfangreichen Berechnungen genauer studiert um sie mit verwandten Liganden des Guanidin-Typs zu vergleichen. Deshalb wurden in Zusammenarbeit mit J. Grunenberg eine Reihe von Rechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) an drei Modellsystemen **19-21** (Schema 16) durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten mit Methoden der Hybrid-Dichtefunktion B3LYP, wie sie im Gaussian03-Programmpaket implementiert sind [100], in Kombination mit einem *triple zeta* Basissatz, welcher zudem die Polarisationsfunktionen der Wasserstoffatome und aller Schweratome beinhaltet [6-311++G(d,p)]. Da die Basizität der Liganden als Charakteristikum bezüglich ihrer Reaktivität zu Übergangsmetallen angesehen werden kann, wurden die Protonenaffinitäten (PA) von 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin **19**, 2-Imino-1,3-dimethylimidazolidin **20** und Tetramethylguanidin **21** berechnet. Die berechneten Werte sind in Schema 16 zu sehen.



Schema 16. Berechnete Protonenaffinitäten (PA) von Guanidin Modellsystemen **19**, **20** und **21**.

Im Vergleich zu früheren Berechnungen, basierend auf einem kleineren Basissatz [6-31+G(d,p)], konnte die außergewöhnlich hohe PA von $253,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, welche für **19** berichtet wurden, nicht reproduziert werden [82b]. Unsere Berechnungen zeigen nur geringe Unterschiede in den Protonenaffinitäten, wobei für das Guanidin-System **21** mit $246,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ der höchste Wert gefunden werden konnte. Das ungesättigte System **19** besitzt mit $246,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine um $1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere PA als das korrespondierende gesättigte 2-Iminoimidazolidin **20**. Dieser Trend steht im Einklang mit kürzlich erschienenen Berechnungen von **20** und **21** [101]. Da die Protonenaffinität nicht als einziges Richtmaß für die Lewis-Basizität eines Liganden angenommen werden darf, wurden zusätzlich die NBO-Ladungen (natural bond orbital) für die exocyclischen Stickstoffatome berechnet. Hier zeigte sich ein beträchtlicher Unterschied zwischen **19** (-0,822) und den beiden anderen Systemen **20** (-0,781) und **21** (-0,755). Um diese Ergebnisse auf eine mögliche Betrachtung von Grenzstrukturen zu übertragen, wurde die elektronische Wellenfunktion anhand einer NRT-Analyse (natural resonance theory) bestimmt [102, 103]. Die Auswertung der relativen Beiträge aller möglichen ylidischen Grenzstrukturen **B** von **19-21**, wie sie in Schema 17 gezeigt sind, verdeutlicht, dass das 2-Iminoimidazolin-System mit 20,6 % den größten zwitterionischen Charakter besitzt. In **20** und **21** ist die Auftrennung der Ladungen weit weniger ausgeprägt und somit nimmt die Struktur **B** einen erheblich kleineren Anteil in der Beschreibung der Elektronenverteilung ein. Eine ähnliche Schlussfolgerung konnte von einer anderen DFT-Berechnung gezogen werden, in der die Bindung zwischen einem NHC und verschiedener Hauptgruppenelemente untersucht wurde [104]. Im Fall eines Imin-Systems wie es **19** in Schema 16 darstellt, konnte dem exocyclischen Stickstoffatom ebenfalls eine

sehr hohe Elektronegativität zugesprochen werden, welche in einer kovalenten C-N σ -Bindung resultiert. Die Donor-Akzeptor-Grenzsituation, wie sie **12c** in Schema 10 beschreibt, wurde ausgeschlossen und stattdessen musste die ylidische Grenzstruktur zu einem erheblichen Anteil in Betracht gezogen werden [105]. Die vorgestellten 2-Iminoimidazoline sollten aufgrund ihrer hohen Basizität hervorragende Liganden in Übergangsmetallkomplexen darstellen, da die Lewis-aziden Metallatome durch diesen Liganden eine enorme Stabilisierung erfahren sollten.



Schema 17. Relative Beiträge der ylidischen Grenzstruktur **B** und NBO-Ladungen des exocyclischen Stickstoffatoms in den Modellsystemen **19**, **20** und **21**.

Zudem wurden die Molekülorbitale des Imidazolin-2-iminato-Liganden berechnet, deren Energien und Geometrien in Hinblick auf die Koordination an ein Übergangsmetallzentrum die tatsächlichen Bindungssituationen leichter verstehen lassen. Abbildung 5 illustriert die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) und deren relative Energien.

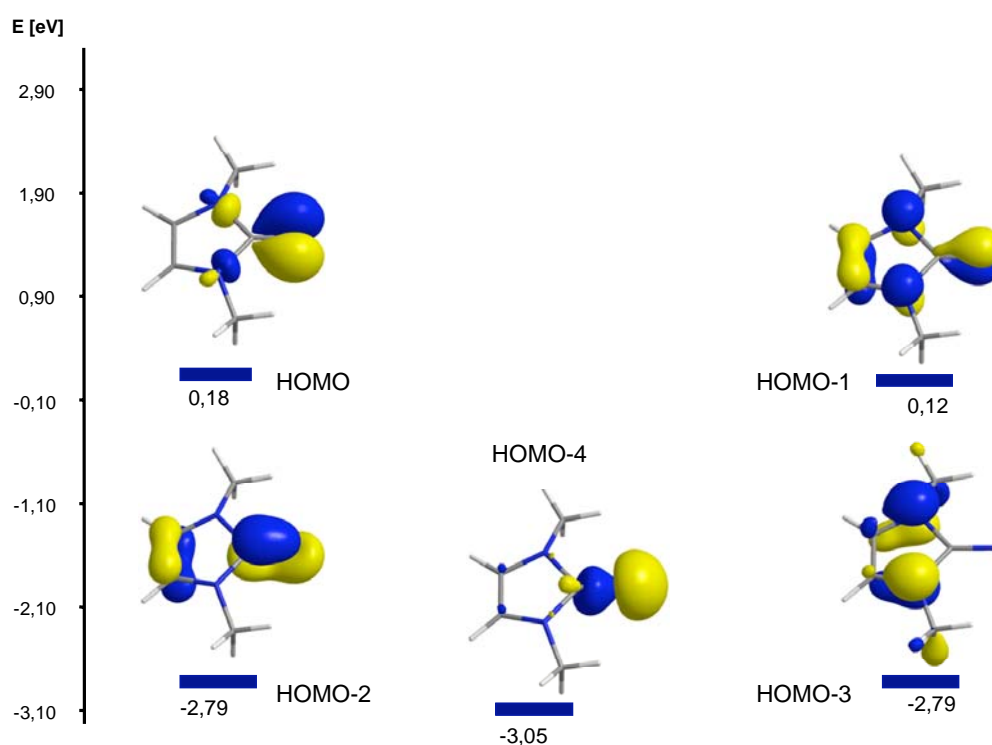


Abbildung 5. Berechnete HOMOs des freien 1,3-Dimethylimidazolin-2-iminato-Anions mit Eigenwerten.

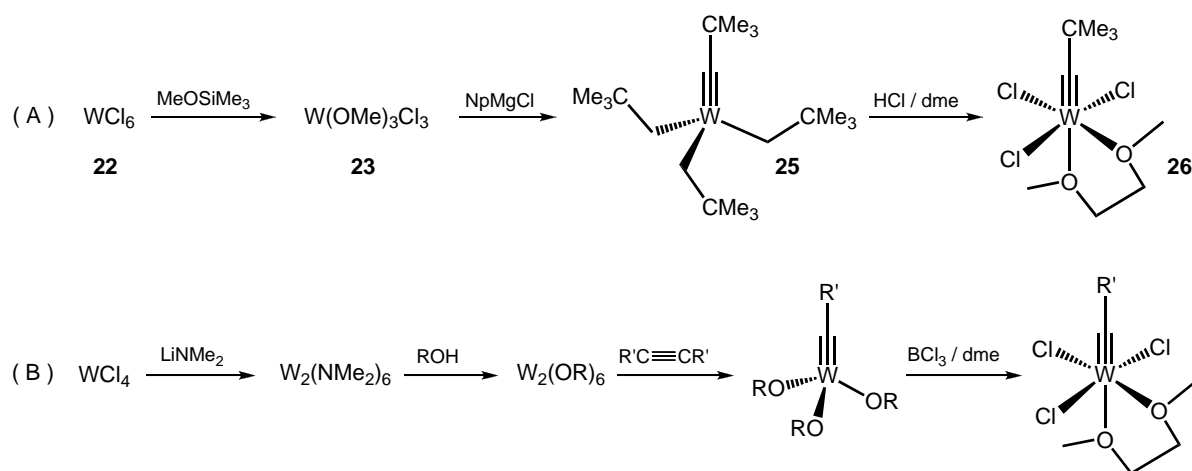
In Übereinstimmung mit einer ylidischen Grenzstruktur liegt im freien Anion das exocyclische Stickstoffatom in einer sp-Hybridisierung vor. Die Energie des HOMO wurde mit 0,18 eV berechnet und besitzt ein ausgeprägtes Orbital am exocyclischen Stickstoff, wodurch eine π -Bindung zum Metall ausgebildet werden kann. Ähnlich energiereich ist das HOMO-1 bei 0,12 eV, welches einer zweiten π -Bindung entspräche. Diese Molekülorbitale können von den zwei Stickstoff- p_{π} -Orbitalen abgeleitet werden, die im Gegensatz zum berechneten NPH_3 -Liganden [85] nicht entartet sind. Die perpendikulare Anordnung dieser Orbitalen belegt die weiter oben angesprochene Fähigkeit dieses Liganden, als bis zu vier π -Elektronen-Donor zu fungieren. Die σ -Bindung zum Metall kann über das bei -3,05 eV liegende HOMO-4 erfolgen. Aufgrund der energetischen Lage und Geometrie der berechneten höchsten besetzten Molekülorbitale, sind Imidazolin-2-iminato-Liganden theoretisch in der Lage bis zu sechs Elektronen zu einer Bindung an ein Metallzentrum beizusteuern. Die theoretischen Studien zu diesem Liganden-System untermauern, dass die basischen und nukleophilen Eigenschaften der freien Carbene im Falle der 2-Iminoimidazoline auf das exocyclische Stickstoffatom übertragen werden können. Folglich muss diesen Systemen eine hohe Basizität zugesprochen werden, die sogar noch größer ist, als in den verwandten Guanidin-Systemen. Aus diesem Grund sollten sich diese Carbenimide als hervorragende Liganden für koordinationschemische Untersuchungen von Übergangsmetallen eignen.

2.2 Wolfram-Alkylidinkomplexe

Im einleitenden Teil dieser Doktorarbeit wurden die ersten Alkylidinkomplexe des Wolframs [35, 36] und Molybdäns [40] beschrieben, deren Isolierung den Arbeiten von *R. R. Schrock* zu verdanken ist. Aufgrund der angeführten Nachteile, welche sich bei der Synthese der Molybdänkomplexe ergaben, konzentrierte ich mich im Rahmen dieser Dissertation auf die Synthese neuartiger Alkylidinkomplexe des schwereren Homologen. Als vielversprechende Ausgangsverbindung für die angestrebten Komplexierungsreaktionen mit den Imidazolin-2-iminato-Liganden wurde Trichloro(1,2-dimethoxyethan)neopentylidinwolfram $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}=\text{CCMe}_3]$ **26** [36c] angenommen. Durch Substitution der Chlorlatome sollte der synthetische Zugang zu Verbindungen **I**, wie sie in Schema 13 abgebildet sind, möglich sein. In diesem Kapitel wird die Darstellung dieser Wolframalkylidine im Detail aufgeführt.

2.2.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Zu Beginn dieser Doktorarbeit existierten verschiedene Syntheserouten zu **26**, wovon zwei im Schema 18 aufgezeigt sind. In Route A wird ausgehend von einer Wolfram(VI)-Verbindung **22** zunächst das Trichlorotrimethoxywolfram **23** hergestellt, welches mit einem Neopentylgrignard zum Alkylidinkomplex **25** umgesetzt werden kann. Durch Versetzen von **25** mit etherischer HCl wird der Wolfram-Alkylidinkomplex **26** erhalten, welcher durch Dimethoxyethan (DME) stabilisiert wird [106]. Einen alternativen Zugang präsentiert Route B, die über Verbindungen mit einer Wolfram-Wolfram-Dreifachbindung führt. Diese bimetallischen Komplexe werden bei der Reaktion von Wolfram(IV)chlorid mit Lithiumamiden gebildet [107]. Die Alkoholyse dieser Amidokomplexe führt, wie in Schema 18 zu sehen ist, zu deren Alkoxyverbindungen [41]. Wie schon im einleitenden Teil erwähnt, spaltet sich die Metall-Metall-Dreifachbindung dieser Systeme in einer Metathese-artigen Reaktion mit Alkinen und generiert zwei mononukleare Wolframalkylidinkomplexe [42]. In Anwesenheit von Dimethoxyethan reagieren diese Trisalkoxykomplexe zusammen mit Bortrichlorid (BCl_3) schließlich zu **26** [108]. Obwohl die von *R. R. Schrock* vorgestellte Route A den Nachteil besitzt, dass während der Synthese fünf der sechs eingesetzten Äquivalenten des Neopentylgrignards geopfert werden, wurde diese Variante angewendet. Im Folgenden wird die Darstellung des Neopentylidinkomplexes **26** detailliert besprochen.



Schema 18. Syntheserouten A und B zum Neopentylidinkomplex **26**.

Bereits in den späten 1970er Jahren wurde von der Synthese des Neopentylidinkomplexes **25** berichtet [35]. Bei der Reaktion von WCl_6 **22** mit sechs Äquivalenten Neopentyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ konnte, neben nicht identifizierbaren paramagnetischen Verbindungen, **25** in geringen Ausbeuten erhalten werden. Eine später vorgestellte Methode erlaubt die Isolierung des Alkylidinkomplexes **25** in höheren Ausbeuten [106]. Dabei wurde das WCl_6 als Feststoff zu einer auf $12\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Methoxytrimethylsilan-Lösung gegeben. Beigesetzte kleine Mengen einer Natrium-Blei-Legierung verhindern, dass entstehendes HCl den entstehenden Trichlorotrimethoxywolframkomplex **23** zerstört. Nachdem das Produkt von schwerlöslichen Nebenprodukten abgetrennt wurde, kann es aus einer Et_2O -Lösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Form gelber Kristalle isoliert werden. Diese Reaktion erfordert viel Fingerspitzengefühl und muss deshalb in dieser Syntheseroute als „*Bottleneck*“ angesehen werden. Die Einführung der Alkylidineinheit gelang unter Verwendung des Neopentylgrignards. Bei der Herstellung des Grignards war auf eine möglichst hohe Reinheit des Chlorids zu achten. Deshalb wurde das Neopentylchlorid mehrere Male zusammen mit konzentrierter Schwefelsäure für mehr als acht Stunden gerührt, worauf sich in der sauren Phase die Verunreinigungen des Chlorids lösten. Nachdem das Neopentylchlorid aufgereinigt war, konnte mittels Magnesiumspäne die gewünschte Grignardlösung in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der weiteren Umsetzung des Neopentylmagnesiumchlorids mit **23** war sofort nach Beginn der Zugabe des Grignards zum Wolframkomplex eine Gasentwicklung des freigesetzten Neopentans festzustellen. Begründen lässt sich diese Beobachtung durch eine stufenweise Abstraktion zweier α -Wasserstoffatome (Neopentyl \rightarrow Neopentyliden \rightarrow Neopentylidin) und damit verbundener Bildung von zwei Äquivalenten Neopentan. Die genaue Reihenfolge der ablaufenden Prozesse in dieser Reaktion ist aber nicht bekannt. Die vollständige Alkylierung des Metallzentrums führt zu dem Alkylidinkomplex **25**, welcher als gelber kristalliner

Feststoff isoliert werden konnte. Aus einer gesättigten Hexanlösung konnten bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Einkristalle von **25** erhalten werden, welche aber aufgrund mangelnder Kristallqualität röntgenographisch nicht charakterisiert werden konnten. Die Resonanz des Alkinkohlenstoffatoms konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum erwartungsgemäß bei sehr tiefem Feld (316,2 ppm) mit einer Kohlenstoff- ^{183}W -Kopplung von 232 Hz detektiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind aufgrund der $\text{C}_{3\text{v}}$ -symmetrischen Struktur von **25** nur drei Singulets für die Neopentylidingruppe und die drei Neopentylliganden, also ein Satz an Signalgruppen zu sehen.

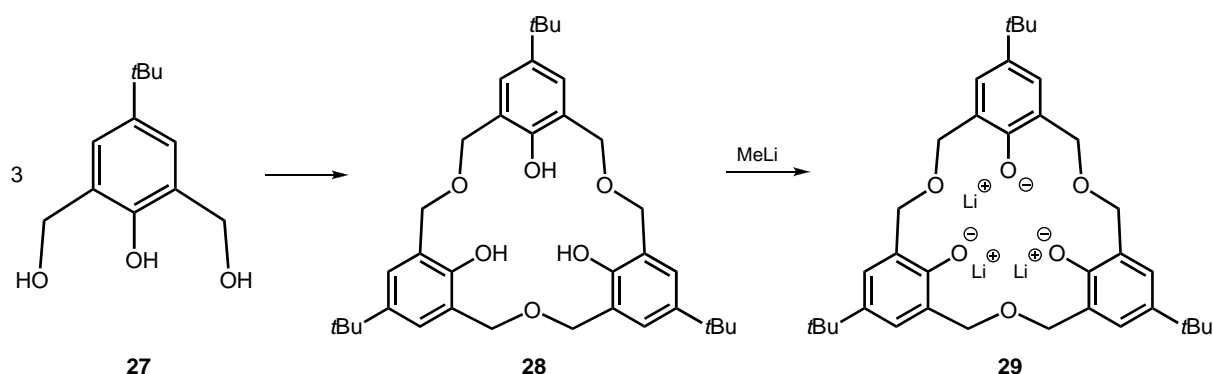
In Anwesenheit von Dimethoxyethan führte die Umsetzung von **25** mit einer etherischen HCl-Lösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu der Substitution aller Alkyliliganden. Durch Kühlen der gebildeten violetten Suspension auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte der Alkylidinkomplex **26** fast quantitativ in Form eines tief violett gefärbten Feststoffes erhalten werden. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten lässt sich die Struktur des Komplexes **26** als *meridionales* Oktaeder beschreiben, wobei die Neopentylidin-Einheit eine axiale Position einnimmt und die Chloratome äquatorial an das Wolframzentrum gebunden sind. Das DME-Molekül koordiniert sowohl axial als auch äquatorial an das zentrale Metallatom, wodurch die Protonen der verbrückenden Ethyleneinheit des DME im ^1H -NMR-Spektrum jeweils zu einem *pseudo* Dublett von Dubletts aufspalten. Die endständigen Methylgruppen erscheinen in Form von zwei um etwa 0,3 ppm getrennten breiten Singulets bei $\delta = 3,25$ und $3,59$ ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum offenbart keine Überraschung im Vergleich zu **25**. Da die Chloratome in **26** verglichen mit den Neopentylgruppen in **25** die Elektrophilie des Metallzentrums erhöhen, erfährt ausschließlich das Alkinkohlenstoffatom folgerichtig eine Verschiebung in Richtung tieferes Feld um knapp 20 ppm ($\delta = 334,5$ ppm).

Der Neopentylidinkomplex **26** ist abgesehen von einer vielversprechenden Ausgangsverbindung für koordinations-theoretische Studien im Rahmen dieser Doktorarbeit, ein wichtiges Intermediat in der Synthese von Olefinmetathese-Katalysatoren [109].

2.2.2 Komplexierungsreaktionen mit Homooxacalix[3]arenen

Mit Hinblick auf die Entwicklung neuartiger Verbindungen, die in der Alkinmetathese katalytisch aktiv sind, wurden basierend auf dem Alkylidinkomplex **26** erste Koordinationsversuche mit Homooxacalix[3]arenen (im Weiteren durch Calix[3]aren abgekürzt) unternommen. Calix[n]arene sind Makrozyklen aus n ($n = 3, 4, 6, 8$) Phenolatbausteinen, die über sogenannte Linker wie zum Beispiel Dimethylether verbrückt werden. Im Falle des Calix[3]arens, ist eine Koordination an ein Metallzentrum über die drei zentralen Sauerstoffatome möglich, wodurch dieser Ligand als dreifacher Phenoxid-Ligand betrachtet werden kann. Im Vergleich zu der Struktur des *Schrock-Katalysators* **6**, sollte der Austausch der Alkoxidliganden durch ein Calix[3]aren zu einem Komplex mit ähnlichen Eigenschaften führen.

Das Calix[3]aren **28** wird wie in Schema 19 veranschaulicht in einer säurekatalysierten Kondensationsreaktion aus 2,6-Bishydroxymethyl-*p*-*tert*-butylphenol **27** [110] synthetisiert [111]. Die Aufreinigung des Makrozyklus' gelingt über die selektive Auskristallisation des korrespondierenden Natriumsalzes des Monoanions. Anschließend konnte das Calix[3]aren durch Azidifizierung als weisses Pulver in 32 % erhalten werden. Aufgrund der hohen Symmetrie von **28** (C_{3v}), werden im ^1H -NMR-Spektrum nur vier Singulets beobachtet. Bei 8,58 ppm werden die Resonanzen der Protonen der Hydroxidgruppen und bei etwas höherem Feld (7,13 ppm) die arylischen Protonen detektiert. Das Singulett bei 4,73 ppm wird den sechs Protonen der Methylenbrücken in **28** zugeordnet.



Schema 19. Synthese des Calix[3]aren **28** und des Trilithiumsalzes **29**.

Die Umsetzung von **28** mit drei Äquivalenten MeLi in Et_2O führte unter Gasentwicklung zur Bildung einer weissen Suspension. Durch Filtration konnte das Lithiumsalz des Trianions **29** in Form eines weissen Feststoffes isoliert werden (Schema 19). Diese dreifache Lithiierung lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum sehr gut verfolgen, da die Resonanzen der Methylenprotonen

in **29** zu einem Dublett und einem Multiplett aufspalten. Wie in Abbildung 6 dargestellt, erscheinen diese Protonen als Dublett bei 4,23 ppm und breites Multiplett bei 4,58 ppm. Die Aufspaltung wird auf Grund von diastereotopen Methylenprotonen beobachtet, da die chemische Umgebung der entsprechenden Wasserstoffatome in dem konischen Gerüst durch die endo- bzw. exo-Stellung unterschiedlich ist.

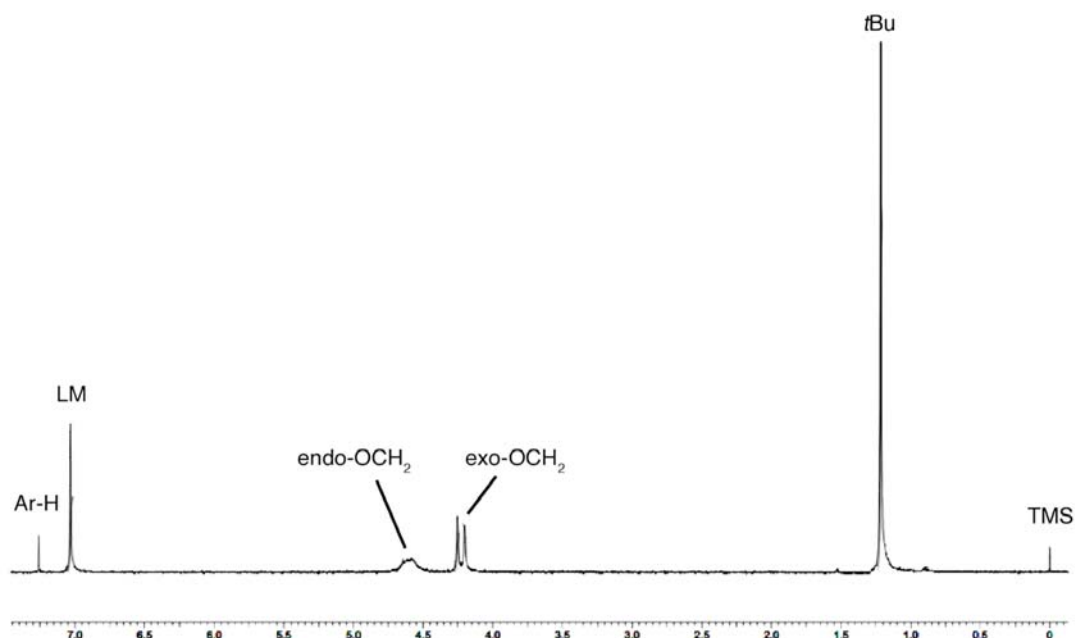


Abbildung 6. ^1H -NMR-Spektrum von **29** in CDCl_3 .

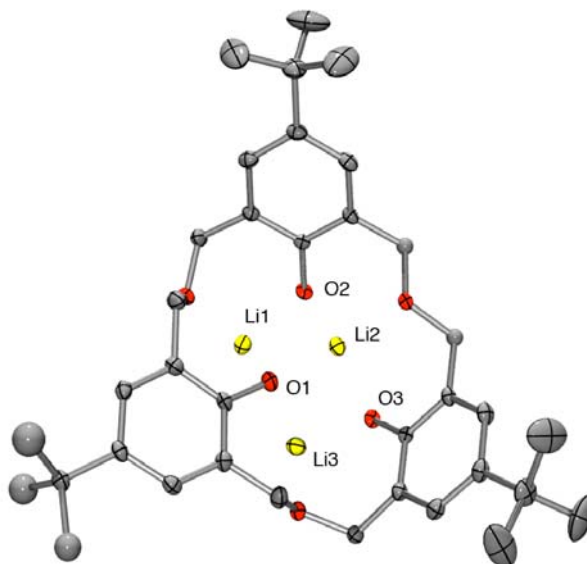
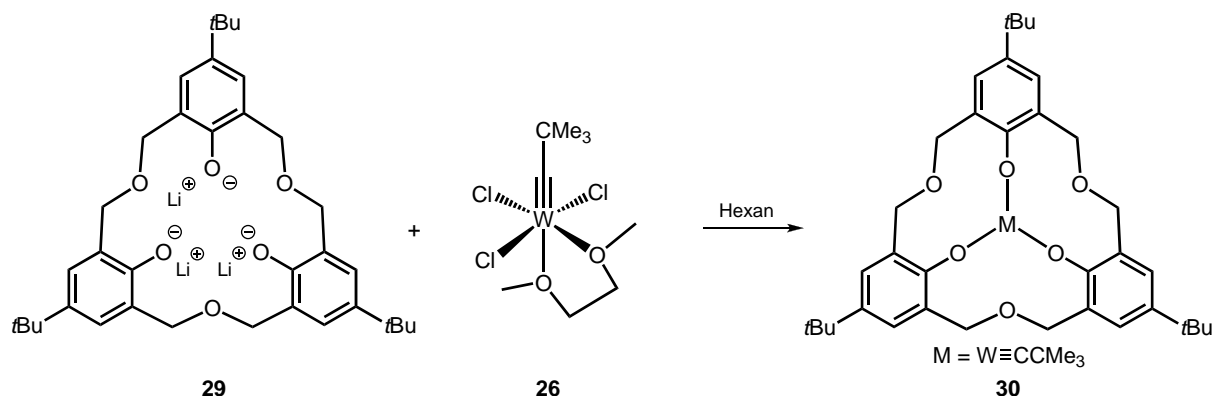


Abbildung 7. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **29**. Die Wasserstoffatome und drei Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch Kühlen einer etherischen Lösung von **29** auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ konnten farblose Einkristalle erhalten werden, die mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht wurden. In Abbildung 7 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse in einer POV-Ray-Darstellung abgebildet, wobei die

Lösungsmittelmoleküle, die das Lithium-Salz im Kristallgitter stabilisieren, aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Die Molekülstruktur von **29** verdeutlicht die konusförmige Anordnung der Phenol-Einheiten zu einem Makrozyklus. Die Lithiumatome werden innerhalb des Ringsystems von jeweils drei Sauerstoffatomen umgeben, wodurch auch die Sauerstoffatome der Dimethylether-Brücken eine Stabilisierung erfahren.

Das isolierte Lithium-Salz des deprotonierten Calix[3]arens wurde in Analogie zur Darstellung von $W(CCMe_3)(OCMe_3)_3$ **6** [36] mit dem Alkylidinkomplex **26** zur Reaktion gebracht (Schema 20). Durch äquimolare Umsetzung unter Zugabe des festen Komplexes **26** zu einer etherischen Lösung von **29** konnte die Bildung einer gelben Suspension beobachtet werden. Als Nebenprodukt entstand LiCl, das durch Filtration aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte der Wolfram-Alkylidinkomplex **30** in Form eines hell gelben kristallinen Feststoffes isoliert werden.



Schema 20. Synthese des Wolfram-Alkylidinkomplexes **30**.

Komplex **30** konnte aus einer gesättigten Hexanlösung bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form gelber Tafeln kristallisiert werden und einer dieser Kristalle wurde röntgenographisch untersucht. Abbildung 8 zeigt die POV-Ray-Darstellung eines von zwei unabhängigen Molekülen in der Einheitszelle des Kristalls von **30** und bestätigt die Bildung des Wolfram-Alkylidinkomplexes mit dem Calix[3]aren-Liganden. Besondere Aufmerksamkeit fällt bei der Festkörperstruktur der geometrischen Anordnung des Phenoxid-Liganden um das Metallzentrum zu. Das Calix[3]aren-Fragment koordiniert in einer Schalenform um das Wolframzentrum und schirmt die Neopentylidineinheit fast vollständig ab (Schalen-Koordination). Die Geometrie um das Wolframatom kann am besten zwischen einem Tetraeder und einer trigonalen Pyramide beschrieben werden, da die $C1-W-O_N$ - bzw. $C2-W-O_N$ -Winkel zwischen $99,42(19)$ und $105,23(18)^{\circ}$ liegen. Annähernd linear ist die Neopentylidingruppe an das Zentralatom gebunden ($178,2(4)$ bzw. $178,8(4)^{\circ}$), wobei die $W-C$ -Bindung mit $1,745(5)$ bzw. $1,743(5)$ Å sehr kurz ist. Im Vergleich zu dem bislang einzigen strukturell charakterisierten

mononuklearen Wolfram-Alkylidinkomplex $\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{OCMe}_3)_3$ ist die W-C-Dreifachbindung um 1,3 bzw. 1,5 pm kürzer (1,758(5) Å) und der C-C-W-Winkel näher an der Linearität (175,8(4) °) [112]. Diese Daten belegen das Vorhandensein einer Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

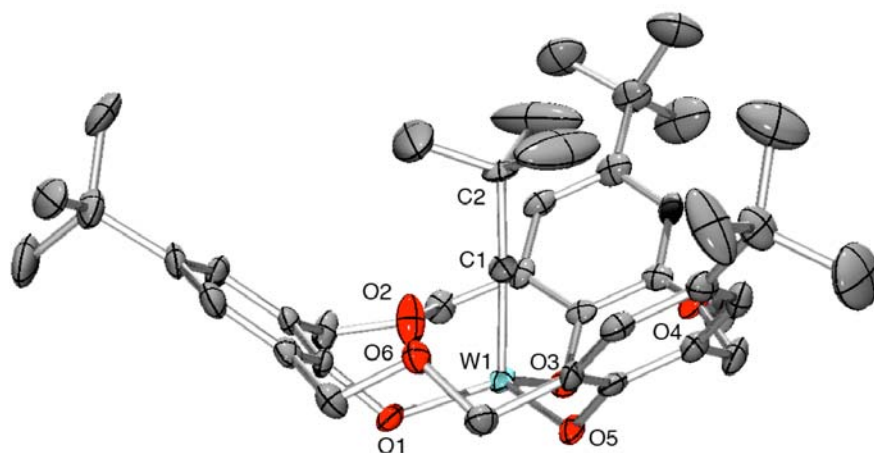


Abbildung 8. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle **30**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: W1-C1 1,745(5), W2-C42 1,743(5), W1-O1 1,920(3), W2-O7 1,916(3), W1-O3 1,927(3), W2-O9 1,932(3), W1-O5 1,979(3), W2-O11 1,952(3), C1-C2 1,506(6); C2-C1-W1 178,2(4), C43-C42-W2 178,8(4).

In Übereinstimmung mit der Molekülstruktur von **30** erscheint das Signal des Alkin-Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR bei sehr tiefem Feld (304,3 ppm). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **26** ist diese Resonanz um 30 ppm zum höheren Feld verschoben, da die Phenoxy-Substituenten die Elektronendichte am Metall erhöhen. Die Geometrie von **30** liegt auch in Lösung vor, da im ^1H -NMR-Spektrum das Singulett der Neopentylidingruppe extrem hochfeldverschoben erscheint. Je nach Lösungsmittel ist diese Resonanz zwischen 1,4 und 1,9 ppm verschoben. In C_6D_6 ist das Signal bei -0,09 ppm, in THF-d_8 bei -0,58 ppm und in CD_2Cl_2 bei -0,59 ppm zu detektieren. Begründen lässt sich diese enorme Verschiebung durch den Anisotropie-Effekt der drei Phenylringe, welche in der gezeigten Schalen-Koordination die Neopentylidingruppe stark abschirmen. Ein weiteres Indiz für die C_{3v} -symmetrischen Schalenform liegt in der Tatsache, dass die restlichen Signale des Calix[3]aren-Liganden im ^1H -NMR als ein Signalsatz vorliegen. Die diastereotopen Methylenprotonen zeigen wiederum die charakteristische Abspaltung in zwei Dubletts mit einer $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von etwa 9 Hz. NMR-spektroskopische Tieftemperatur-Messungen einer THF-d_8 -Lösung von **30** zeigen, dass die gezeigte Schalen-Form des Komplexes selbst bei -100 °C erhalten bleibt.

Eine andere Beobachtung konnte in einem Calix[3]aren-Titan-Komplex festgestellt werden. Abbildung 9 illustriert die Molekülstruktur des $\{\text{CpTi}(\text{calix}[3]\text{aren})\}$, die im Gegensatz zu **30** eine halb geöffnete Schalen-Form besitzt [113]. In diesem Komplex sind zwei der drei Phenolbausteine zum Cp-Ring transoid ständig und nach außen geklappt (*flipped down*), wodurch dieses Molekül im Kristall eine C_{2v} -Symmetrie aufweist.

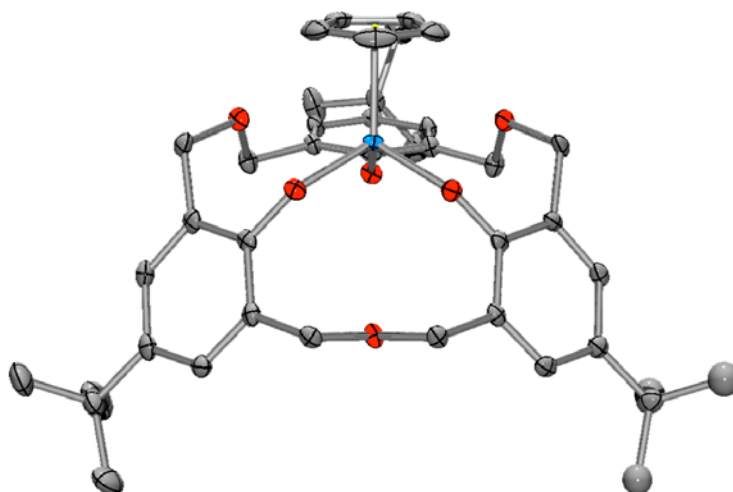


Abbildung 9. POV-Ray-Darstellung von $\{\text{CpTi}(\text{calix}[3]\text{aren})\}$ mit einer halb geöffneten Schalen-Form.

NMR-spektroskopische Studien von $\{\text{CpTi}(\text{calix}[3]\text{aren})\}$ zeigen, dass in Lösung das Calix[3]aren-Fragment flexibel an das Titan-Zentrum gebunden ist. Bei Raumtemperatur ist im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signalsatz zu sehen, was bezogen auf die NMR-Zeitskala auf ein schnelles Flippen der Phenoxygruppen schließen lässt.

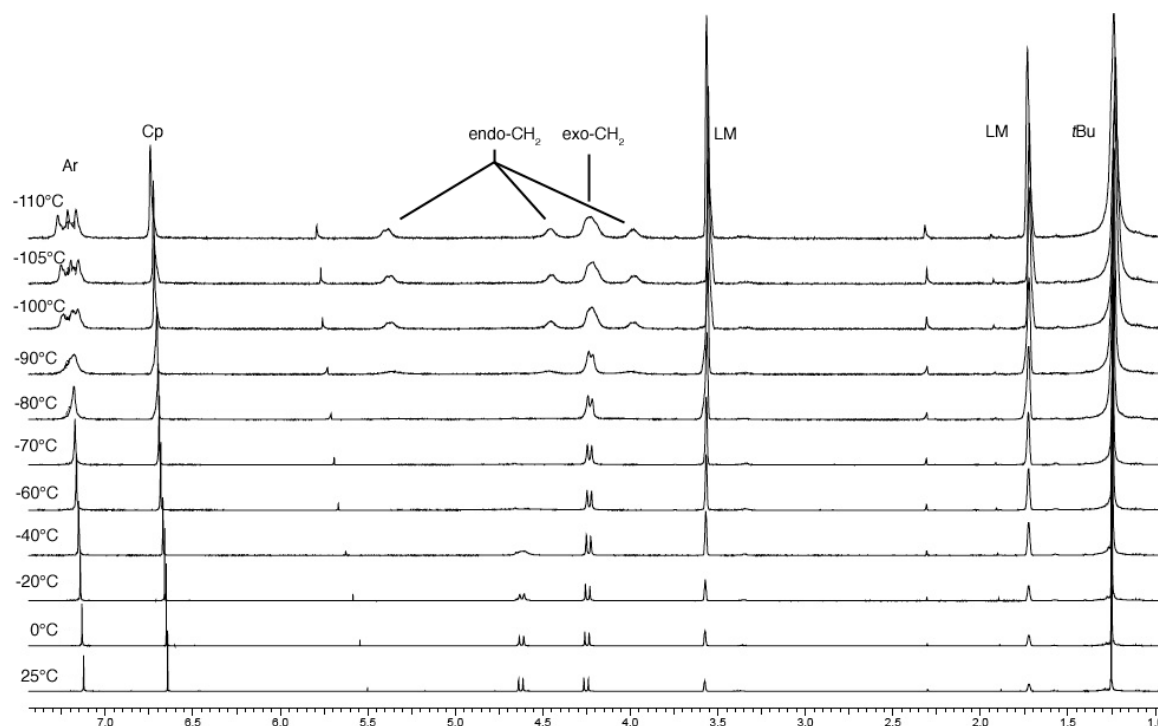


Abbildung 10. ^1H -NMR Spektren von $\{\text{CpTi}(\text{calix}[3]\text{aren})\}$ in THF-d_8 bei verschiedenen Temperaturen.

Wie in Abbildung 10 gut erkennbar ist, führt das langsame Abkühlen zu einer Verlangsamung des Flippens und einer Differenzierung der entsprechenden Resonanzen. Bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ verschwindet ein Dublett der Methylenprotonen und spaltet bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu drei breiten Signalgruppen auf. Parallel spaltet das Signal bei 7,12 ppm der arylischen Protonen in ein Multiplett auf, wodurch der Übergang einer C_{3v} - zu einer C_{2v} -symmetrischen Verbindung schön veranschaulicht wird.

Diese Ergebnisse beweisen, dass in Komplex **30** das Wolframzentrum von dem Calix[3]aren-Liganden extrem effizient abgeschirmt wird, da sich diese Schalen-Form bei den angesprochenen Bedingungen strukturell stabil ist. Auf diese bemerkenswerte Eigenschaft von **30** wird an einem späteren Punkt dieser Dissertation noch eingegangen werden.

2.2.3 Homoleptische Imidazolin-2-iminato-Wolframkomplexe

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Darstellung des ersten Wolfram-Alkylidinkomplexes mit einem Calix[3]aren-Liganden durch Reaktion des Lithium-Salzes des Makrozyklus' mit **26** beschrieben. Die Substitution der Chlorlatome in **26** erfolgte aufgrund einer Eliminierungsreaktion mit einem Lithium-Salz, in der LiCl entstand. Wie bereits in Kapitel 1.4 formuliert wurde, sollten im Rahmen dieser Doktorarbeit neuartige Alkylidinkomplexe mit Imidazolin-2-iminato-Liganden synthetisiert werden. Als erfolgsversprechende Variante erschien, analog zur Synthese von **30**, die Umsetzung der lithiierten 2-Iminoimidazoline **18** mit den Neopentylidinkomplex **26**. Zu Beginn wurde eine Monosubstitution des Liganden angestrebt, doch verschiedene Anläufe, nur ein Chloratom durch einen Imidazolin-2-iminato-Liganden auszutauschen, scheiterten. Der Grund für diese Misserfolge liegt in der Tatsache, dass Komplex **26** in den meisten Lösungsmitteln nicht stabil ist. Dadurch ist es nicht möglich den Komplex in Lösung vorzulegen und den Liganden in kleinen Portionen zuzugeben. Dies hätte den Vorteil, dass der Alkylidinkomplex **26** stets im Überschuss vorliegt und eine zweifache oder dreifache Substitution kinetisch äußerst unwahrscheinlich wird. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen liegt in der Verwendung von Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel. Bei der Zugabe einer DME-Lösung des Lithium-Salzes **18a** zu einem Äquivalent der Verbindung **26** konnte ein Farbwechsel der Reaktionsmischung von Violett nach Rot beobachtet werden. Die Isolierung des roten Feststoffes gelang in sehr kleinen Ausbeuten. Dennoch konnten aus einer Hexanlösung rote Einkristalle erhalten werden, von denen einer röntgenographisch untersucht werden konnten. In Abbildung 11 ist die resultierende Molekülstruktur der Verbindung **31** dargestellt, in der zwei

Neopentylidineinheiten zwei Wolframatom verbrücken. Aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse, ist eine Diskussion der strukturellen Parameter an dieser Stelle nicht möglich.

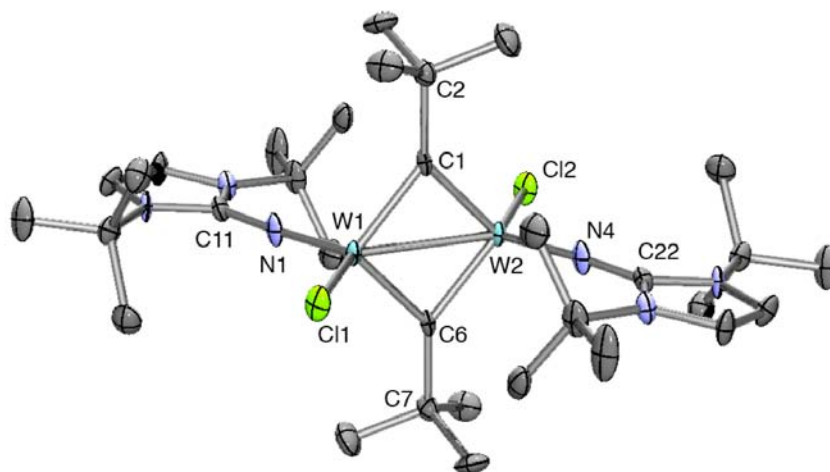
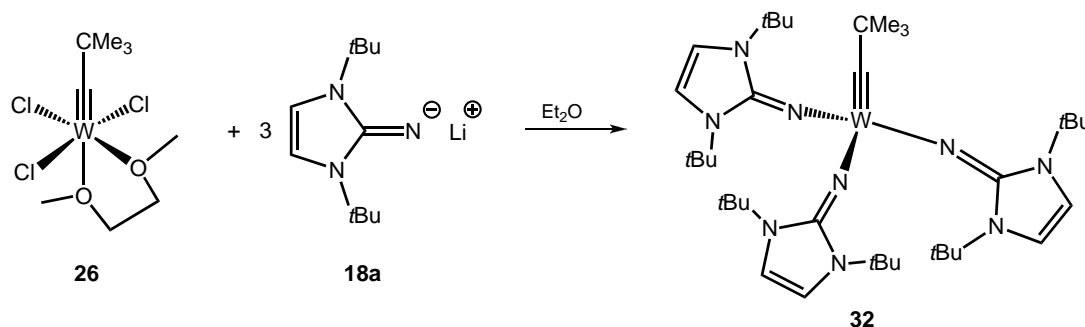


Abbildung 11. POV-Ray-Darstellung des Dimers **31**.

Das Ergebnis der röntgenographischen Charakterisierung der Verbindung **31** belegt, dass während dieser Reaktion das Wolframatom von seiner höchsten möglichen Oxidationsstufe (+VI) zu Wolfram(V) reduziert wird. Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnte das verantwortliche Reagenz dieser Reduktion nicht identifiziert werden. Allerdings zeigt diese Reaktion sehr anschaulich, dass für kontrollierte Reaktionen wie die Synthese von **30** der Wolframkomplex **26** als Feststoff eingesetzt werden muss.

Mit dieser Erkenntnis als Grundlage wurde eine vollständige Substitution der Chloratome in **26** mit dem 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-iminato-Liganden angestrebt (Schema 21).



Schema 21. Synthese des Wolfram-Alkylidinkomplexes **32**.

Die Zugabe des Komplexes **26** zu einer etherischen Lösung von **18a** hat die Bildung einer roten Suspension zur Folge. Durch Abtrennen des LiCl konnte ein intensiv rot-gefärbter Feststoff isoliert werden. Aus einer gesättigten Et₂O-Lösung konnten rote Einkristalle des resultierenden Wolfram-Alkylidinkomplexes **32** erhalten werden. Das Ergebnis der

Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 12 zu sehen. Neben den drei Imidazolin-2-iminato-Liganden ist die Neopentylidingruppe an das Metallzentrum gebunden. Durch den Verlust des Lösungsmittelmoleküls DME ist das Wolframatom tetraedrisch koordiniert, da die Winkel um das Wolframatom zwischen $103,76(13)$ und $114,13(12)^\circ$ liegen. Die W-C1-Dreifachbindung ist mit $1,773(3)$ Å annähernd so kurz wie in **30** und der C2-C1-W-Winkel wird mit $175,8(2)^\circ$ nahe an der Linearität beobachtet. Ein Indiz für die angesprochenen flexiblen Koordinations-eigenschaften des Liganden ist in dieser Struktur zu sehen. Die W-N4-Bindung ist mit $1,903(2)$ Å sehr kurz, wohingegen die W-N7-Bindung um $1,5$ pm länger ist. Analog verhalten sich die Bindungswinkel der Carbenimide. So steht einem annähernd linearen W-N4-C17-Winkel von $177,4(2)^\circ$ eine beträchtliche abgewinkelte W-N7-C28-Anordnung ($158,4(2)^\circ$) gegenüber.

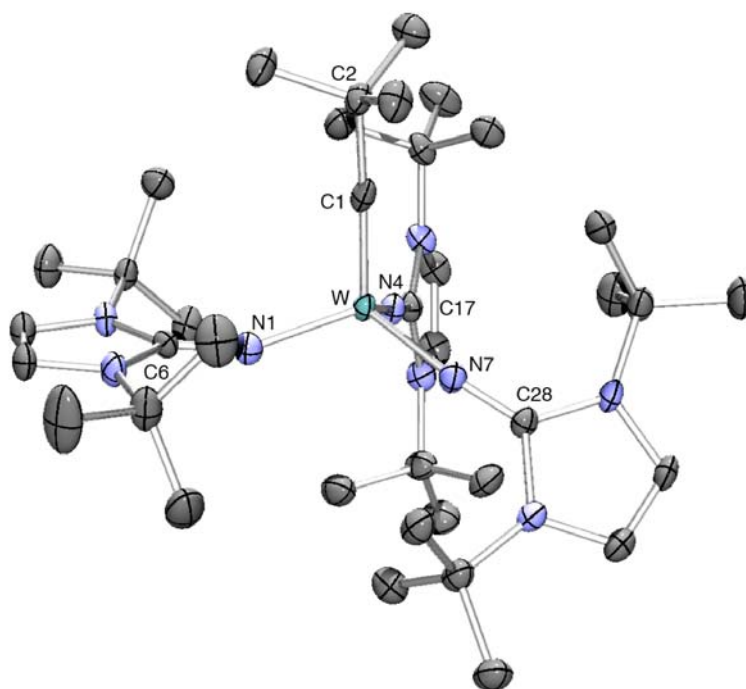


Abbildung 12. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **32**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und – Winkel [°]: W-C1 $1,773(3)$, W-N1 $1,917(2)$, W-N4 $1,903(2)$, W-N7 $1,918(2)$; C2-C1-W $175,8(2)$, C6-N1-W $161,3(2)$, C17-N4-W $177,4(2)$, C28-N7-W $158,4(2)$, C1-W-N1 $177,4(2)$, N1-W-C1 $107,76(12)$, N4-W-C1 $114,13(12)$, N7-W-C1 $103,76(13)$, N1-W-N4 $105,72(10)$, N1-W-N7 $116,18(10)$, N4-W-N7 $109,57(10)$.

Die fehlende Koordination von DME in **32** im Vergleich zu **26** kann einerseits durch den erhöhten sterischen Anspruch der Liganden erklärt werden. Andererseits ist dies ein Ausdruck der starken Basizität und damit verbundenen besonderen Elektronendonorumvermögen des Imidazolin-2-iminato-Liganden, der das Wolframzentrum im Vergleich zu den Chloriden in **26** besser stabilisiert.

Um diesen Sachverhalt zu untermauern, sollte der analoge Wolfram-Alkylidinkomplex mit dem, verglichen mit den *tert*-Butylgruppen, sterisch weniger anspruchsvollen 4,5-Dimethyl-1,3-diisopropyl-2-iminoimidazolin synthetisiert werden. Die Reaktionsdurchführung erfolgte analog zu **32**, wobei ebenfalls ein roter Feststoff erhalten wird, allerdings in sehr geringen Ausbeuten. Dennoch war eine röntgenographische Strukturaufklärung des Komplexes möglich, da aus einer etherischen Lösung bei -35 °C rote Einkristalle dieser Verbindung erhalten werden konnten. Abbildung 13 zeigt die Molekülstruktur von **33**, aus der ersichtlich wird, dass **33** wie auch **31** als bimetallischer Komplex vorliegt. Die Verwendung des Lithium-Salzes **18b** führte demnach zu einer Reduktion des Wolfram(VI) zu einer Wolfram(V)-Spezies. Die Neopentylidingruppe verbrückt in **33** zwei Wolframatome zu einem Vierring. Das resultierende Molekül besitzt ein Inversionszentrum im W-C1-W'-C1'-Ring, in dem eine pseudo Aromatizität vorliegt. Die Metallatome werden jeweils noch von zwei Imidazolin-2-iminato-Liganden in einer tetraedrischen Geometrie koordiniert. Im Gegensatz zu **31** führt diese Reaktion zu einer vollständigen Substitution der Chloratome durch den Imidazolin-2-iminato-Liganden. Im Vergleich zu den Komplexen **32** und **31** weisen die Liganden, die nicht am Ring beteiligt sind, ähnliche Bindungslängen (W-N1 = 1,9175(17) Å, W-N4 = 1,8861(17) Å) und –winkel (C6-N1-W = 169,91(15) °, C17-N4-W = 160,45(15) °) auf.

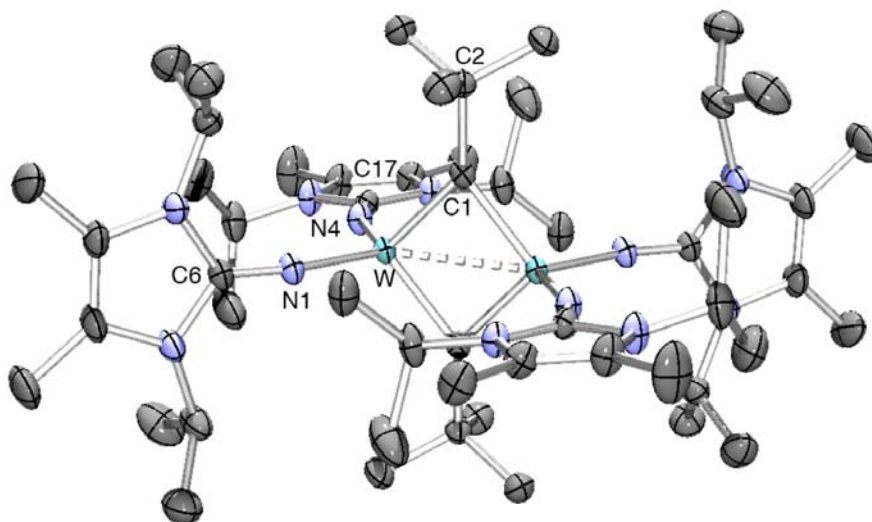


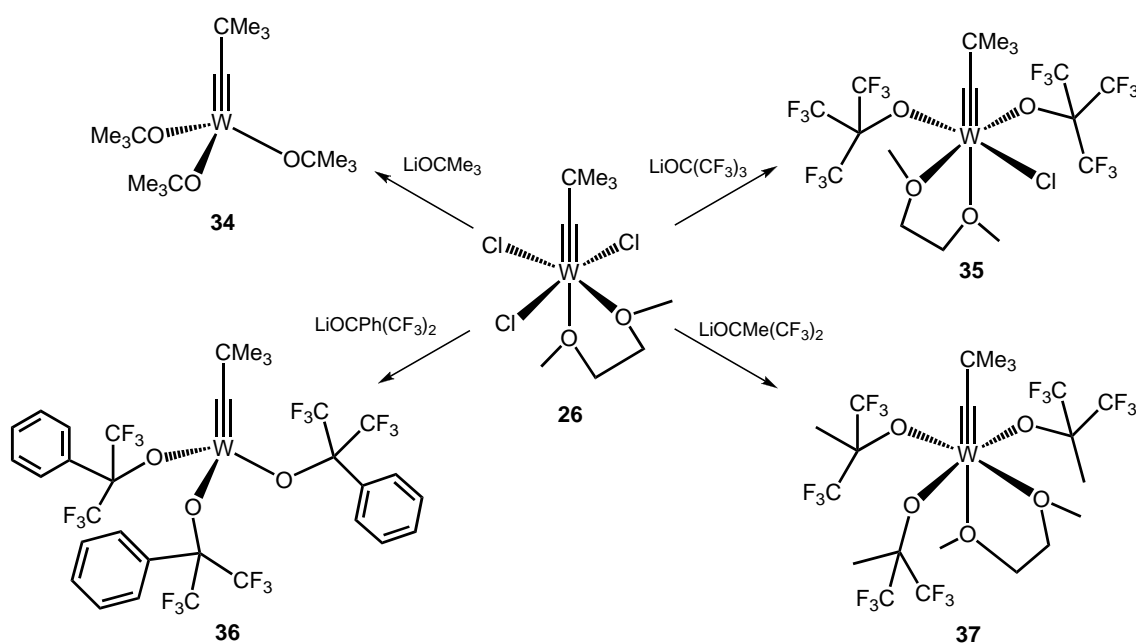
Abbildung 13. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **33**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: W-W' 2,7127(2), W-C1 1,9730(18), W-C1' 1,9730(18), W-N1 1,9175(17), W-N4 1,8861(17); C2-C1-W 136,56(13), C6-N1-W 169,91(15), C17-N4-W 160,45(15), N4-W-N1 111,40(7), N1-W-C1 114,45(7), N4-W-C1 110,32(7), W-C1-W' 86,64(7).

Die Komplexe **31** und **33** sind die ersten strukturell charakterisierten Verbindungen in denen zwei Wolfram(V)atome über eine Alkylgruppe zu einem Vierring verbrückt werden, obwohl vergleichbare Systeme wie $M_2(\mu\text{-CSiMe}_3)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (M = Nb, Ta) schon sehr lange bekannt sind [114]. In Hinblick auf eine potentielle Anwendung der Komplexe **31-33** als

Katalysatoren. Der folgende Abschnitt beschreibt die Darstellung von Alkoxid-Alkyldinkomplexen des Wolframs.

2.2.4 Trisalkoxyneopentylidin-Wolframkomplexe

Wie im Kapitel 2.2.3 angemerkt führten die Reaktionen des Alkyldinkomplexes **26** mit den Lithium-Salzen **18** nicht zu den gewünschten monosubstituierten Wolfram-Alkyldinkomplexen. Deshalb wurde hinsichtlich der Zielverbindung **I** eine andere Syntheseroute gewählt. Ausgehend von Trisalkoxyneopentylidin-Wolframkomplexen sollte eine Substitution eines Alkoxyliganden durch einen Imidazolin-2-iminato-Liganden zu Verbindungen des Typs **I** führen. Als vielversprechende Verbindung für dieses Vorhaben wurde der *Schrock*-Katalysator **6** angenommen. Die erstmalige Synthese des Alkyldinkomplexes $\text{W}(\text{CCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_3$ **6** gelang über den anionischen Wolframkomplex $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CCMe}_3)\text{Cl}_4]$ mit drei Äquivalenten LiOCMe_3 [36]. Später wurde eine verbesserte Methode über die Spaltung der W-W-Dreifachbindung mit Neoheptin vorgeschlagen [42b]. Aufgrund der berichteten Synthese von $\{\text{W}(\text{CCMe}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_3(\text{dme})\}$, der bei der Umsetzung von **26** mit dem Lithium-Salz $\text{LiOCMe}(\text{CF}_3)_2$ erhalten werden kann [38b], sollte der Wolfram-Alkyldinkomplex $\text{W}(\text{CCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_3$ bei einer analogen Reaktion mit LiOCMe_3 zugänglich sein [115].



Schema 24. Synthesen der Alkyldinkomplexe **34-37**.

Bei der Zugabe des Wolframkomplexes **26** zu einer etherischen Lösung des Lithium-*tert*-butoxid bildete sich auf Grund des ausgefallenen LiCl einer gelben Suspension. Der isolierte hellgelbe kristalline Feststoff konnte anhand der analytischen Daten als $\text{W}(\text{CCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_3$ identifiziert werden (Schema 24). Der so erhaltene *Schrock*-Komplex **6** wird in der Folge als Komplex **34** bezeichnet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint die für den Alkyldinkohlenstoff charakteristische Resonanz bei 271,5 ppm in Übereinstimmung mit berichteten Werten [36]. Aus einer auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten gesättigten Hexanlösung konnten farblose Einkristalle von **34** erhalten und röntgenographisch untersucht werden. Die resultierende Molekülstruktur ist in Abbildung 14 gezeigt, die bestätigt, dass **34** als mononuklearer vierfach koordinierter Alkyldinkomplex vorliegt. Die W-C-Bindung ist mit 1,763(4) bzw. 1,772(5) Å erwartungsgemäß kurz und belegt die Existenz einer Dreifachbindung. Die annähernd lineare W-C-CMe₃-Anordnung ($\text{W1-C1-C2} = 177,5(6)\text{ }^\circ$; $\text{W2-C18-C19} = 177,8(7)\text{ }^\circ$) deckt sich mit der Beobachtung in **30** bzw. $\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{OCMe}_3)_3$ [112]. Zusammen mit den drei *tert*-Butoxy-Liganden koordiniert die Alkingruppe von **34** in einer fast perfekten tetraedrischen Anordnung um das Wolframatom mit Winkel zwischen $108,6(3)\text{ }^\circ$ für O3-W1-O1 bzw. C18-W2-O5 und $110,92(14)\text{ }^\circ$ (O2-W1-O3) bzw. $110,45(14)\text{ }^\circ$ (O6-W2-O5).

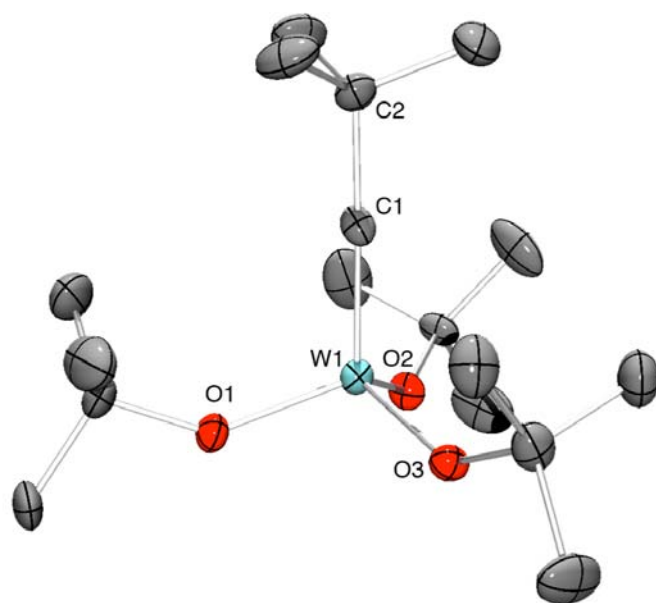


Abbildung 14. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle **34**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [$^\circ$]: W1-C1 1,763(4), W2-C18 1,772(5), W1-O1 1,872(3), W2-O4 1,871(3), W1-O2 1,869(5), W2-O5 1,873(5), W1-O3 1,871(5), W2-O6 1,870(4); C2-C1-W1 $177,5(6)$, C19-C18-W2 $177,8(7)$.

Im Sinne einer detaillierten Studie der Auswirkungen elektronischer- und sterischer Einflüsse verschiedener Liganden in Wolfram-Neopentylidinkomplexen wurden, wie Schema 24 illustriert, die *tert*-Butoxygruppen in **34** durch perfluorierte Alkoxid-Liganden substituiert.

Aufgrund der stärker elektronenziehenden Liganden ist zu erwarten, dass das Metallzentrum eines perfluorierten Alkylidinkomplexes im Vergleich zu **34** elektrophiler ist. Folglich kann von solchen Systemen eine erhöhte katalytische Aktivität angenommen werden. Das Lithium-Salz des nonafluorierten *tert*-Butanolats konnte durch eine Deprotonierungsreaktion des korrespondierenden Alkohols mit LiH synthetisiert werden. Da von fluorierten Alkoxiden der Alkalimetalle bekannt ist, dass sie leicht flüchtig sind [116], konnte das perfluorierte Lithium-Salz durch Sublimation in sehr reiner Form erhalten werden. Zu einer etherischen Lösung dieses Salzes wurde Verbindung **26** in einem molaren Verhältnis von 1:3 hinzugefügt. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Reaktionen zu **30** und **34**, konnte in diesem Fall kein Farbumschlag zu Gelb beobachtet werden, jedoch war der merkliche Ausfall eines weissen Feststoffes ein Indiz für die Bildung von LiCl. Nach Filtration konnte ein violetter Feststoff isoliert werden, von dem aus einer Hexan-Lösung bei -35 °C violette Einkristalle erhalten werden konnten. Wie die aus einer röntgenographischen Untersuchung erhaltene Molekülstruktur des Komplexes **35** in Abbildung 15 beweist, dass nicht alle Chloratome durch die Alkoxide substituiert wurden.

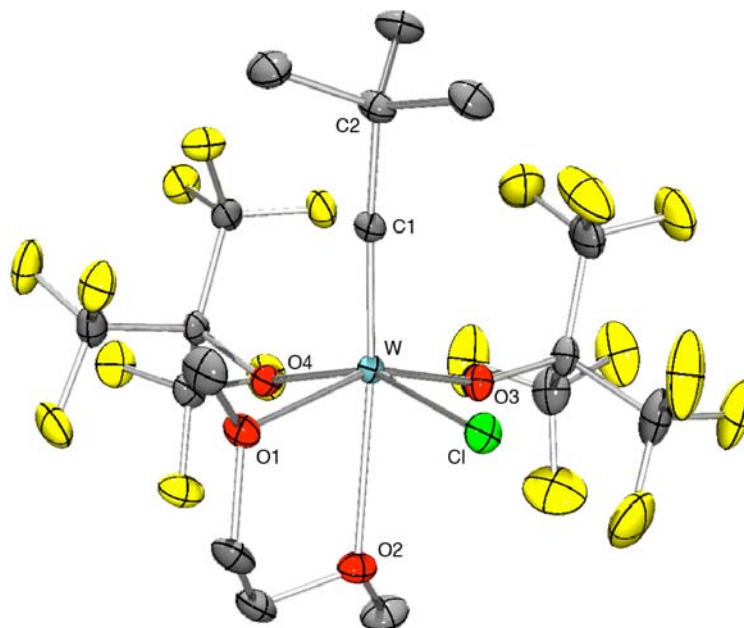


Abbildung 15. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **35**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und – Winkel [°]: W-Cl 1,7680(19), W-O1 2,1800(14), W-O2 2,4317(15), W-O3 1,9319(14), W-O4 1,9708(14), W-Cl 2,3742(5); C2-C1-W 177,64(16), C1-W-O2 169,47(7), O3-W-O4 93,50(6), O3-W-Cl 92,95(4), C1-W-O3 106,17(8), C1-W-O4 105,15(8), C1-W-O1 97,94(7), C1-W-Cl 94,86(6).

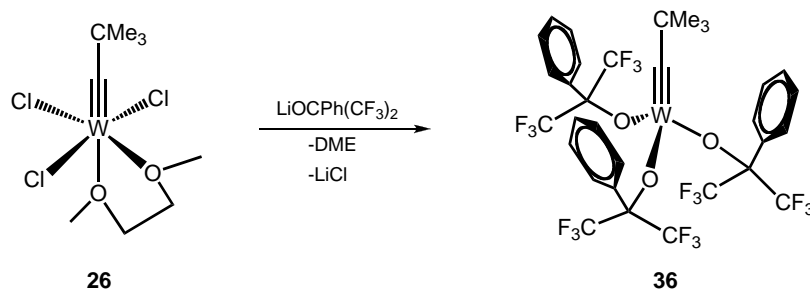
Stattdessen bindet neben zwei Alkoxy-, Neopentylidin- und ein DME-Ligand noch ein Chloratom in der äquatorialen Lage an das Wolframatom. Die fluorierten Liganden sind *cis* angeordnet und das DME-Fragment koordiniert meridional an das Metallzentrum. Da die C1-

W-X-Winkel zwischen der axialen Neopentylidin-Einheit und den äquatorialen Liganden zwischen $94,86(6)^\circ$ (C1-W-Cl) und $106,17(8)^\circ$ (C1-W-O3) liegen, handelt es sich um eine pseudo-oktaedrische Koordination um das Wolframatom. Die Alkylidineinheit weist dennoch mit einer W-C1-Bindung von $1,7680(19) \text{ \AA}$ und einer linearen C2-C1-W-Anordnung von $177,64(16)^\circ$ die typischen Merkmale einer W-C-Dreifachbindung auf. Die strukturellen Merkmale des Komplexes **35** konnten durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Im Vergleich zur C_{3v} -symmetrischen Verbindung **34** treten im Komplex **35** diastereotope Wasserstoffatome am DME-Liganden auf. Folglich werden für die beiden terminalen Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum separate Signale bei 2,90 und 3,69 ppm detektiert. Die Protonen der Ethylenbrücke ergeben vier einzelne Resonanzen, wovon zwei als aufgelöste Dublett-von-Dublett-von-Dubletts mit einer $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 10 Hz erscheinen. Die beiden anderen Resonanzen tauchen in Form breiter Multipletts auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum resultiert der Einfluss der stark elektronenziehenden Liganden in einer Tieffeldverschiebung des Signals des Alkylkohlenstoffes verglichen mit **34**. Diese Resonanz erscheint bei 315,8 ppm mit einer $^1J_{\text{CW}}$ -Kopplungskonstante von 252 Hz. Ein besonderes Merkmal von **35** manifestiert sich im ^{19}F -NMR-Spektrum. Die diastereotopen CF_3 -Gruppen der beiden Alkoxid-Liganden erfahren eine Kopplung zu neun benachbarten Fluoratomen über den Raum und erscheinen demzufolge als zwei getrennte Dezetts (dez) mit einer Kopplungskonstanten von 1,6 Hz bei -71,1 und -71,5 ppm.

Diese Reaktion konnte auch mit zwei Äquivalenten des Lithium-Salzes **18a** erfolgreich durchgeführt werden, wodurch eine günstigere Stoffbilanz erzielt werden konnte. Verglichen mit der Synthese des Komplexes **34** stellt sich die Frage, warum diese Reaktion nicht zu einer dreifachen Substitution der Chlorlatome führte. Hierfür müssen sowohl sterische als auch elektronische Eigenschaften berücksichtigt werden. Der perfluorierte Alkoxid-Ligand weist neben seinem enorm hohen elektronenziehenden Charakter auch einen erhöhten sterischen Anspruch im Vergleich zu dem angeführten System auf. Folglich wäre der Wolfram-Alkylidinkomplex mit drei perfluorierten Alkoxid-Liganden ohne DME auf Grund des starken Elektronenmangels nicht stabil. Die Koordination des Lösungsmittelmoleküls verhindert aber aus sterischen Gründen die Bindung von drei Nonafluor-*tert*-butoxid-Liganden. Dies lässt vermuten, dass selbst bei anderen Reaktionsbedingungen $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3(\text{dme})\}$ nicht synthetisiert werden kann, da die Perfluorierung der Alkoxide die Elektronendichte am Wolframatom zu stark erniedrigt.

Infolgedessen wurde eine Verminderung der elektronenziehenden Eigenschaften des Alkoxid-Liganden angestrebt. Als interessantes Reagenz wurde das Hexafluorphenyl-*tert*-butoxid

$[-\text{OCPh}(\text{CF}_3)_2]$ angenommen. Die Lithiierung des Alkohols erfolgte durch Umsetzung mit 1,1 Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in Et_2O . Bei der Zugabe des Wolframkomplexes **26** zu einer etherischen Lösung des Lithium-Salzes konnte die Bildung einer gelblichen Suspension beobachtet werden. Wie in Schema 24 abgebildet, resultierte aus dieser Umsetzung der Wolfram-Alkyldinkomplex **36**, der in Form eines gelben Öls isoliert werden konnte, nachdem die angefallenen Nebenprodukte abgetrennt wurden. Im Gegensatz zu Komplex **35** werden im ^1H -NMR-Spektrum von **36** keine Resonanzen eines gebundenen DME-Moleküls detektiert. Die Einführung einer Phenyleinheit erhöht folglich die Elektronendichte am Wolframzentrum so entscheidend, dass die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls unterbleibt. Die Signale der arylischen Protonen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum in zwei Gruppen in den Bereichen 6,93 - 7,08 ppm und 7,66 - 7,70 ppm jeweils als Multipletts. Im Vergleich zu den Neopentylidinkomplexen **26**, **34** und **35** ist für die Neopentylidinprotonen eine erhebliche Hochfeldverschiebung um 0,84 bis 1,14 ppm festzustellen. Das Singulett dieser Protonen erscheint bei 0,27 ppm, was ähnlich wie im Komplex **30**, einen anisotropischen Effekt der Phenylringe auf die Alkingruppe indiziert. Folglich könnte sich in **36** eine analoge schalenförmige Orientierung der Phenylgruppen der Alkoxid-Liganden wie im Calix[3]aren-Komplex **30** ergeben (Schema 25).



Schema 25. Synthese des Alkyldinkomplexes **36** und dessen mögliche strukturelle Konfiguration.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **37** zeigt bei 307,2 ppm das Signal des Alkinkohlenstoffes (Abbildung 17). Im Bereich von 123,5 ppm erscheint das Quartett der CF_3 -Gruppen mit einer $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung von 289 Hz. Die Existenz von nur einem Signal für die fluorierten Methylgruppen erfordert eine C_{3v} -Symmetrie des Moleküls, wodurch die Anwesenheit eines DME-Moleküls zusätzlich ausgeschlossen werden kann. In Übereinstimmung zu den bisherigen Daten erscheint im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Singulett bei -73,0 ppm für die chemisch äquivalenten CF_3 -Gruppen.

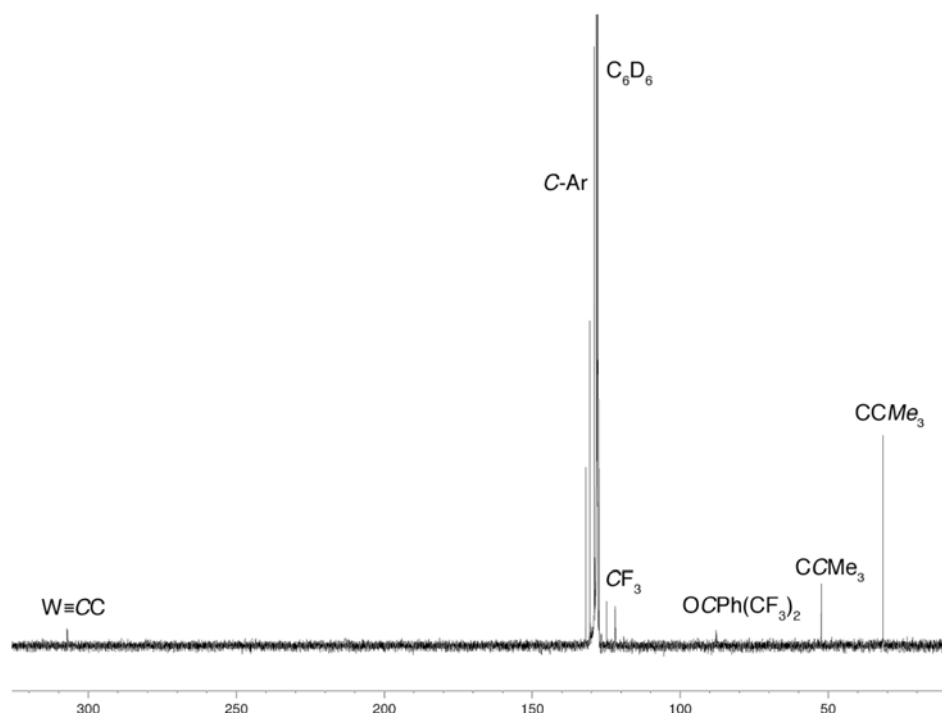
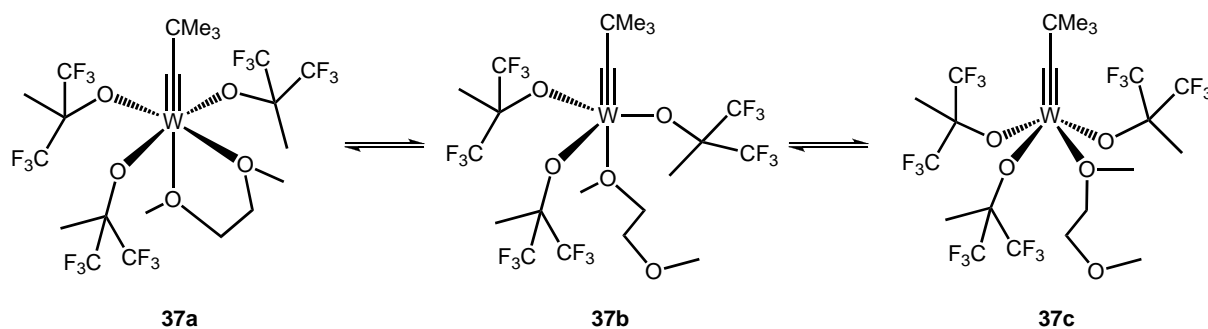


Abbildung 16. ^{13}C -NMR-Spektrum von **36** in C_6D_6 .

Um den elektronischen Einfluss der Liganden auf das Metallzentrum und damit verbunden die katalytischen Eigenschaften dieser Alkylidinkomplexe detaillierter zu untersuchen, wurde in einer analogen Synthese zu **34-36** ein weiterer Wolfram-Alkylidinkomplex synthetisiert. Der Wechsel von arylischen Gruppen in **36** zu Alkylfragmenten sollte einerseits den sterischen Anspruch des Liganden verringern, andererseits die Elektrophilie des Alkoxid dezent beeinflussen. In einer Literatur bekannten Umsetzung der Verbindung **26** mit dem Lithium-Salz des Hexafluor-*tert*-butanolats $\text{LiOCMe}(\text{CF}_3)_2$ gelang wie in Schema 23 dargestellt die Isolierung des fluorierten Komplexes **37** [38b]. Bei der Versetzung einer etherischen Lösung von $\text{LiOCMe}(\text{CF}_3)_2$ mit festem Komplex **26**, entstand eine orange Suspension, deren Aufarbeitung in ähnlicher Weise wie bei **34-36** erfolgte. Ein Indiz für die Bildung von Verbindung **37** liegt in der Verschiebung der Resonanz der CF_3 -Gruppen im ^{19}F -NMR-Spektrum. Das Spektrum des Lithium-Salzes zeigt ein Singulett bei -81,3 ppm, wohingegen im Komplex **37** das Signal bei -76,8 ppm erscheint. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten stimmten mit den publizierten Werten überein [38b]. Ähnlich wie in **26** sollte das Lösungsmittel in einer *mer*-Anordnung das Wolframzentrum stabilisieren, doch ein eindeutiger Beweis über die tatsächliche Bindungssituation in **37** existierte nicht [38b]. In temperaturabhängigen NMR-Studien konnte gezeigt werden, dass der DME-Ligand in Lösung zwischen einer η^2 -Bindung (*mer*-Oktaeder) **37a** und einer η^1 -Koordination (**37b** und **37c**) wechseln kann (Schema 26). In der letzteren kann zudem die Geometrie des Komplexes zwischen einer Trigonalbipyramidalen- (TBP) und quadratisch Pyramidalen-

Struktur (SP) unterschieden werden. Aufgrund der Erkenntnis, dass im ^{19}F -NMR bei Raumtemperatur nur ein Singulett für die CF_3 -Gruppen zu detektieren ist, muss hier von einer C_{3v} -symmetrischen TBP-Struktur ausgegangen werden. Bei tieferen Temperaturen wird im ^1H -NMR-Spektrum eine Aufspaltung der Resonanzen auf Grund diastereotoper Gruppen beobachtet und für eine thermodynamisch stabile Struktur **37a** spricht [38b].



Schema 26. Mögliche Molekülstrukturen von **35** – *mer*-Oktaeder **37a**, TBP **37b** und SP **37c**.

Durch Kühlen einer gesättigten Hexan-Lösung auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ von **37** konnten gelb-orangene Einkristalle erhalten werden, die erfolgreich einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. In Abbildung 17 ist die resultierende Molekülstruktur des fluorierten Alkyldinkomplexes **37** zu sehen, die eine η^2 -Bindung des DME-Moleküls in einer *mer*-Anordnung zeigt. Die strukturellen Parameter lassen auf eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination der sechs Liganden schließen, da das Alkinfragment zum *trans*-stehenden Sauerstoffatom des DME mit $172,1(2)^{\circ}$ eine fast lineare Anordnung ausbildet. Zudem sind die äquatorialen Liganden annähernd perpendicular angeordnet, wobei aufgrund des sterischen Anspruches der fluorierten *tert*-Butoxygruppen die Winkel O2-W-O4 und O1-W-O4 mit $79,4(2)$ bzw. $80,2(2)^{\circ}$ deutlich unter 90° beobachtet werden. Die W-C1-Bindung liegt mit $1,765(6)\text{ \AA}$ im erwarteten Bereich für eine W-C-Dreifachbindung *vide supra*. Zudem beträgt der C2-C1-W-Winkel entlang der Neopentylidinachse $177,9(11)^{\circ}$ und weicht nur leicht von der Linearität ab.

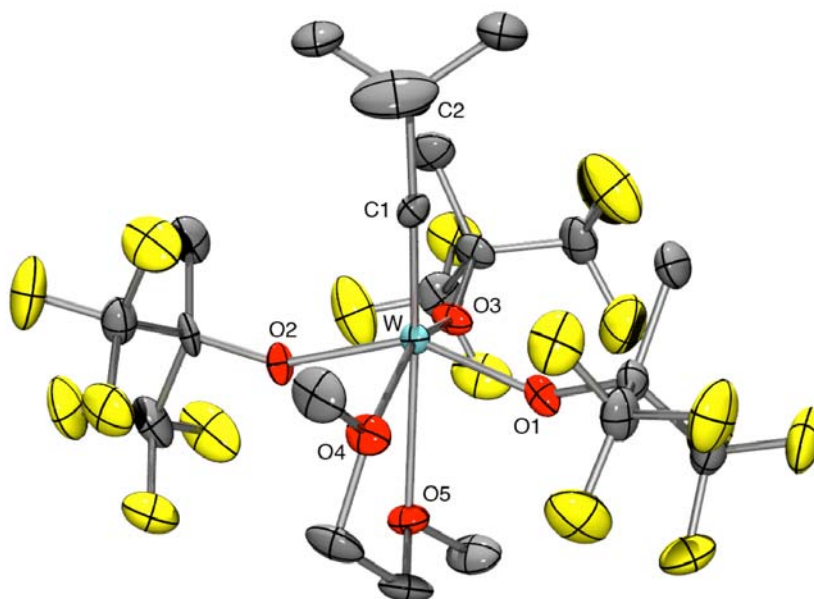
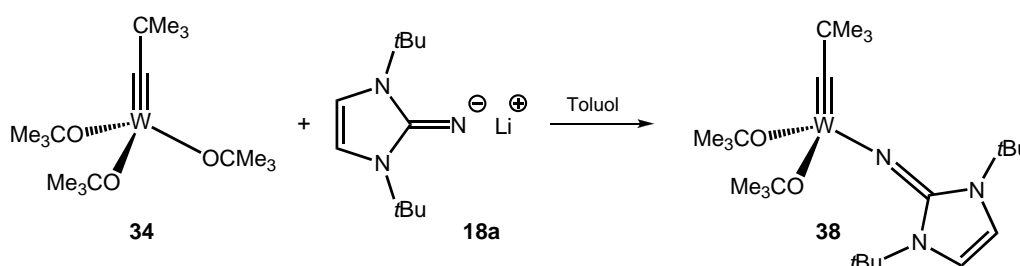


Abbildung 17. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **37**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und – Winkel [°]: W-C1 1,765(6), W-O1 1,945(5), W-O2 1,943(6), W-O3 1,926(4), W-O4 2,210(5), W-O5 2,452(4); C2-C1-W 177,9(11), C1-W-O5 172,1(2), O3-W-O1 93,9(2), O3-W-O2 94,4(2), O3-W-O4 155,23(19), O2-W-O1 148,1(2).

Die in diesem Kapitel vorgestellten Wolfram-Alkyldidinkomplexe **34–37** konnten in sehr guten Ausbeuten (70 – 97 %) synthetisiert werden, wovon die Verbindungen **34** und **37** Literatur bekannt sind. Tris-*tert*-butoxyneopentylidinwolfram **34** zählt zu den aktivsten Katalysatoren in der Alkinmetathese [76] und von **37** kann eine ähnlich gute Aktivität angenommen werden. Der perfluorierte Komplex **35** könnte ein vergleichbares Verhalten wie **26** aufweisen, da in beiden Verbindungen das Metallzentrum extrem elektrophil ist. Für **26** konnte festgestellt werden, dass sich bei der Zugabe von einem Äquivalent eines internen Alkins ein Metallacyclobutadien-Komplex **26*** vergleichbar mit **7** bildet. Bei weiterer Zugabe des Alkins wird **26*** aber unter Ausbildung eines peralkylierten Cyclopentadienyl-Ringes reduziert und verliert folglich seine katalytische Aktivität [117]. Aufgrund der analogen chemischen Eigenschaften von **30** und **36** erscheint das aktive Zentrum des fluorierten Komplexes **36** von den Phenylringen abgeschirmt und somit katalytisch wenig aktiv. Diese Alkyldidinkomplexe stellen aber hervorragende Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Komplexen des Typs **I** dar, da sie im Vergleich zu **26** in Lösung stabil sind und somit zu kontrollierten Reaktionen mit den Lithium-Salzen **18** führen sollten. Die Synthese der resultierenden Wolfram-Alkyldidinkomplexen mit Imidazolin-2-iminato-Liganden ist Teil des folgenden Abschnitts.

2.2.5 Wolfram-Alkylidinkomplexe mit Imidazolin-2-iminato-Liganden

Wie bereits im Kapitel 1.4 aufgezeigt wurde, lag der Fokus dieser Dissertation in der Synthese von Wolfram-Alkylidinkomplexen mit Imidazolin-2-iminato-Liganden. Im Speziellen sollten Verbindungen des Typs **I** aus den angesprochenen Gründen potentielle Katalysatoren in der Alkinmetathese darstellen. Einerseits sind Alkoxid- und Phenoxid-Liganden in klassischen Olefin- und Alkinmetathese-Katalysatoren allgegenwärtig und spielen eine Schlüsselrolle in der Synthese solcher wohldefinierten Systeme [118]. Andererseits hat sich das Konzept der Kombination von zwei Alkoxid- und einem Imido-Liganden, wie dies auch in den Komplexen **1** und **2** der Fall ist, in der Olefinmetathese mehr als bewährt, da sie die aktivsten Katalysatorsysteme darstellen. Der Austausch eines Alkoxid-Liganden in **34** durch einen Imidazolin-2-iminato-Liganden sollte dementsprechend zu einer Verbindung des Typs **I** führen.



Schema 27. Synthese des Wolfram-Alkylidinkomplexes **38**.

Als geeignetes Reagenz für die Substitutionsreaktion erschien das Lithium-Salz **18a**, da die Bildung des Lithium-*tert*-butoxids aufgrund der hohen Basizität des Carbenimids thermodynamisch begünstigt ist. Die Umsetzung des *Schrock*-Komplexes **34** mit einem Äquivalent des Imidazolin-2-iminato-Salzes **18a** in Toluol bei Raumtemperatur hat die spontane Bildung eines weissen Feststoffes zur Folge. Abtrennen des ausgefallenen Lithium-*tert*-butoxids führte zur quantitativen Isolierung von **38** als gelben Feststoff (Schema 27). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 1,44 ppm das Singulett der Alkylidingruppe. Zudem erscheinen die Resonanzen des Imidazolin-2-iminato-Liganden im Vergleich zum Salz **18a** im höheren Feld. Eine nur kleine Verschiebung der Resonanz des Alkin-Kohlenstoffs wird im ^{13}C -NMR-Spektrum wahrgenommen. Das Signal wird bei 273,3 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CW}} = 278$ Hz detektiert und belegt, dass die Neopentylidingruppe über eine Dreifachbindung an das Wolframatom koordiniert. Durch Kühlen einer gesättigten Diisopropylether-Lösung des gelben Feststoffes auf -35 °C konnten blass gelbe Einkristalle von **38** erhalten werden,

wovon einer für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Die resultierende Molekülstruktur ist in einer POV-Ray-Darstellung in Abbildung 18 gezeigt.

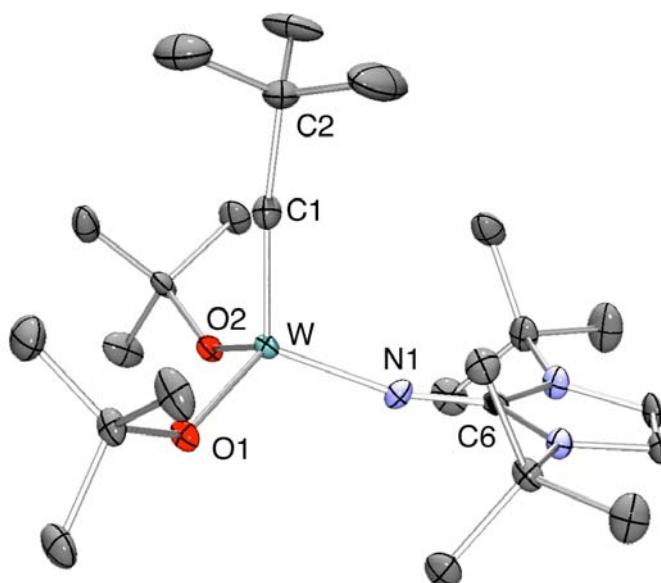
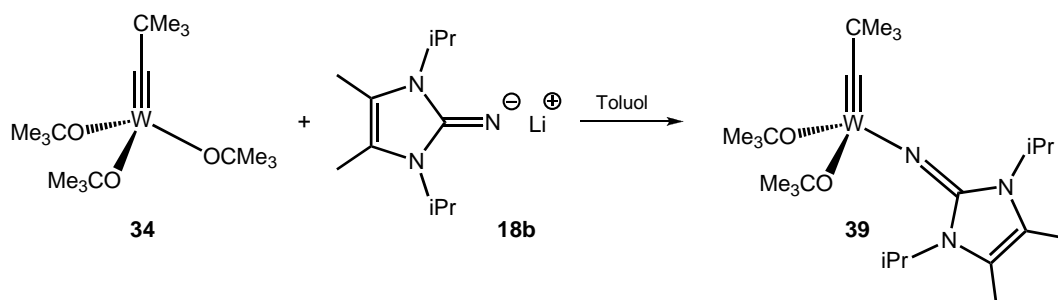


Abbildung 18. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **38**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und – Winkel [°]: W-C1 1,765(4), W-N1 1,867(3), W-O1 1,893(2), W-O2 1,896(2); C2-C1-W 172,9(3), C1-W-N1 108,08(16), C1-W-O1 109,46(14), C1-W-O2 108,88(15), N1-W-O1 110,72(12), N1-W-O2 111,96(12), O1-W-O2 107,72(11), C6-W-N1 165,3(3).

Die Struktur von **38** veranschaulicht, dass das Wolframatom in einer leicht verzerrten tetraedrischen Geometrie von vier Liganden umgeben ist, da die entsprechenden Winkel zwischen $107,72(11)^\circ$ für O1-W-O2 und $111,96(12)^\circ$ für N1-W-O2 betragen. Aufgrund dieser nur geringen Abweichung von einem idealen Tetraeder-Winkel, besitzt der Imidazolin-2-iminato-Ligand einen vergleichbaren sterischen Anspruch wie die *tert*-Butoxid-Liganden. Fast linear ist die Alkyldingruppe an das Metallzentrum gebunden ($\text{C2-C1-W} = 172,9(3)^\circ$). Zudem bestätigt der sehr kurze W-C1-Abstand ($1,765(4) \text{ Å}$) die Existenz der W-C-Dreifachbindung. Die Bindung zwischen dem exocyclischen Stickstoffatom des Imidazolin-2-iminato-Liganden und dem Wolframatom ist im Vergleich zu Komplex **32** deutlich verkürzt ($1,867(3) \text{ Å}$). Eine im Mittel um 4 pm kürzere W-N1-Distanz (in **32** W-N = $1,903(2)$ - $1,918(2) \text{ Å}$) ist Ausdruck einer effektiven π -Elektronenübertragung auf das Metallzentrum und indiziert, dass der Ligand als sechs Elektronen-Donor fungiert. In einer ähnlichen Größenordnung befindet sich jedoch der Winkel der Bindungsachse des Liganden, der mit $165,3(3)^\circ$ ziemlich genau zwischen denen von **32** liegt. Aufgrund der angeführten Eigenschaften von **38** konnte von dieser Verbindung in Hinblick auf Alkinmetathese-Reaktionen erwartet werden, dass sie katalytisch aktiv ist. Diese Studien werden im Abschnitt 2.2.7 näher besprochen.

Basierend auf der erfolgreichen Synthese von **38** sollte durch Variation der Substituenten der Imidazolin-Stickstoffe der sterische und elektronische Einfluss des Systems untersucht werden. Hierfür wurde das an 4,5-Position methylierte Diisopropyl-Derivat **18b** äquimolar mit **34** umgesetzt (Schema 28). In einer zur Synthese von **38** analogen Versuchsdurchführung wurden unlösliche Nebenprodukte abfiltriert und **39** in Form eines gelben Feststoffes in schlechten Ausbeuten isoliert.

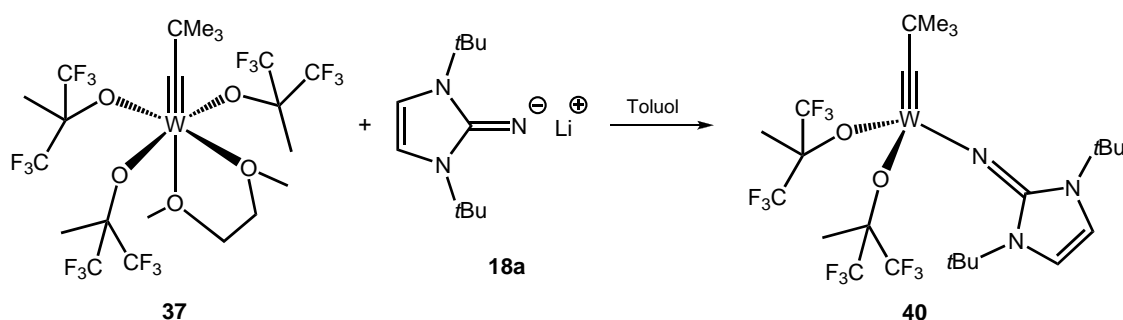


Schema 28. Synthese des Wolfram-Alkylidinkomplexes **39**.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen der Neopentylidingruppe und der *tert*-Butylfragmente von **39** bei ähnlichen Verschiebungen wie in **38**. Zudem erfahren die drei Signalgruppen des Liganden eine Hochfeldverschiebung, wobei das Singulett der beiden Methylgruppen an C-4 und C-5 mit 0,4 ppm auf 1,58 ppm die größte Veränderung zeigt. Das Dublett der Isopropylgruppen erscheint bei 1,30 ppm und das korrespondierende Septett bei 4,52 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird erwartungsgemäß ein Singulett im tiefen Feld bei 270,7 ppm detektiert, das mit einer $^1J_{\text{CW}}$ -Kopplungskonstanten von 281 Hz dem Alkinkohlenstoff zuzuordnen ist und somit die W-C-Dreifachbindung belegt. Unglücklicherweise konnten auch durch wiederholte Kristallisationsversuche keine Einkristalle von ausreichender Qualität dieser Verbindung für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die einen interessanten strukturellen Vergleich zu **38** erlaubt hätten. Es muss festgehalten werden, dass bei der Synthese von **39** im Kontrast zu **38** beträchtliche Mengen an unidentifizierten Nebenprodukten entstanden, die vermutlich auf den geringeren sterischen Anspruch des Liganden zurück zu führen sind. Ein weiterer Grund könnte in der erhöhten Basizität des „Isopropyl“-Liganden liegen, wodurch Nebenreaktionen, wie die Reduktion des Metalls verursacht werden können.

Gestützt auf den Erkenntnissen der Olefinmetathese, dass Alkoxide mit elektronenziehenden Substituenten die Elektrophilie des Metallzentrums erhöhen und damit die katalytische Aktivität steigern, erschien die Fluorierung der *tert*-Butoxid-Liganden in **38** als gewinnbringende Maßnahme. Deshalb wurde die Substitution eines Alkoxid-Liganden des

Alkylidinkomplexes **37** angestrebt. Eine erfolgreiche Synthese sollte eine Verbindung mit ähnlich großer katalytischer Aktivität wie Komplex **1** in der Olefinmetathese hervorbringen. In einer äquimolaren Reaktion des Lithium-Salzes **18a** mit dem Alkylidinkomplex **37** konnte bei der Versetzung des Wolframkomplexes mit einer Toluol-Lösung von **18a** eine leichte Veränderung der Reaktionslösung von gelb zu orange beobachtet werden. Das Produkt konnte durch Filtration vom entstandenen Salz des Alkoxid-Liganden abgetrennt werden und in Form eines gelben kristallinen Feststoffes isoliert werden. Die in Schema 29 abgebildete Synthese des Wolfram-Alkylidinkomplexes **40** gelingt in sehr guten Ausbeuten (> 90 %).



Schema 29. Synthese des Wolfram-Alkylidinkomplexes **40**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird die Resonanz des Alkylidin-Kohlenstoffatoms mit $\delta = 285,6$ ppm wie erwartet bei tiefem Feld mit einer $^1J_{\text{CW}}$ -Kopplungskonstanten von 274 Hz beobachtet. Die Bildung eines C_S -symmetrischen Komplexes wird durch die Existenz nur eines Satzes von Alkoxid-Resonanzen und durch das Auftreten von zwei Quartetts für die diastereotopen CF_3 -Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum indiziert. Die Quartetts der fluorierten Methylgruppen werden bei 124,1 und 124,8 ppm mit einer $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten von jeweils 287 Hz detektiert. Das Signal der quartären Kohlenstoffatome bei 81,7 ppm ist aufgrund der C-F-Kopplung zu einem Multiplett aufgespalten. Die Auswirkungen der C_S -Symmetrie von **40** zeigen sich auch im ^{19}F -NMR-Spektrum. Die Resonanzen der diastereotopen CF_3 -Gruppen erscheinen in Form zweier Quartetts mit $\delta = -78,3$ und $-76,4$ ppm um 1,9 ppm getrennt. Abbildung 19 illustriert zudem die mit jeweils 19 Hz kleinen $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten der Fluoratome.

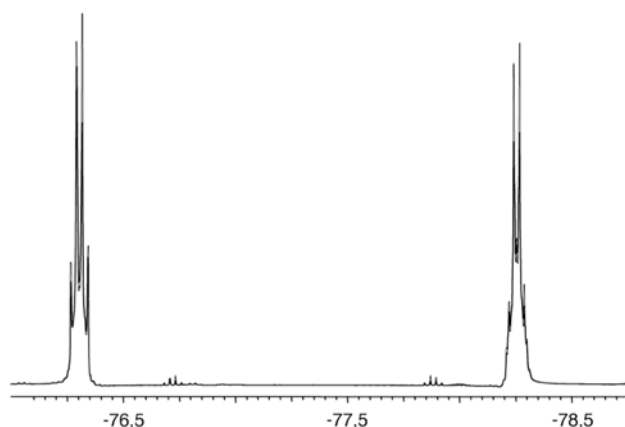


Abbildung 19. Ausschnitt des ^{19}F -NMR-Spektrums von Komplex **40** mit den beiden Quartetts der diastereotopen CF_3 -Gruppen.

Einkristalle des Alkylidinkomplexes **40**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren konnten aus einer auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Diisopropyllösung erhalten werden. Die Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle ist in Abbildung 20 gezeigt, wodurch die Bildung eines monomeren Wolfram-Alkylidinkomplexes mit leicht verzerrter Tetraedergeometrie bestätigt wurde.

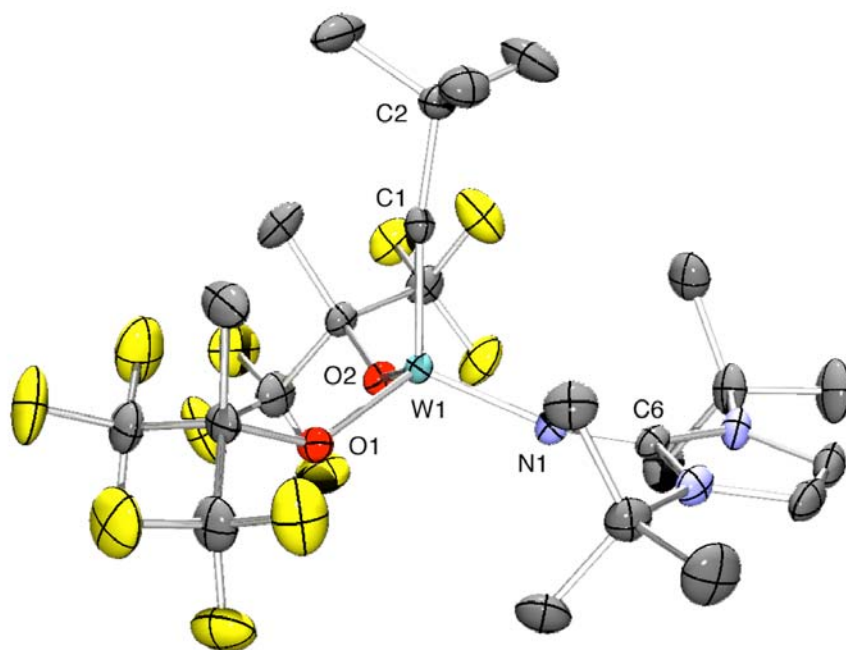
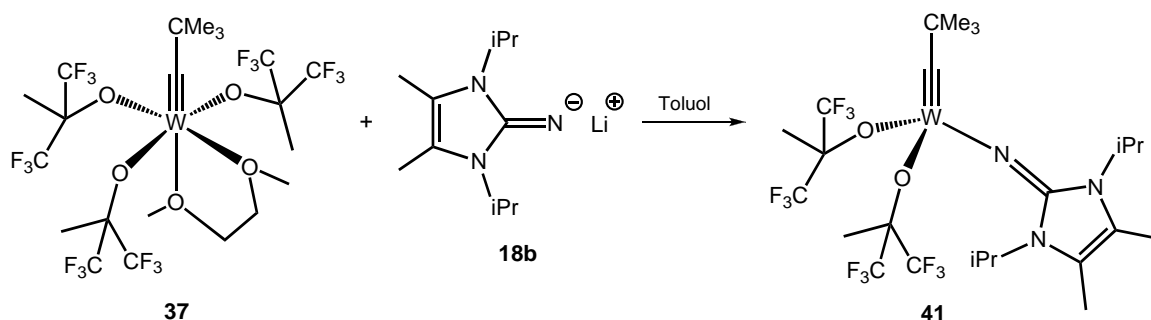


Abbildung 20. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle **40**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –Winkel [$^\circ$]: W1-C1 1,768(3), W2-C25 1,764(3), W1-N1 1,852(2), W2-N4 1,844(2), W1-O1 1,9294(19), W2-O3 1,9357(19), W1-O2 1,9265(19), W2-O4 1,923(2); C2-C1-W1 171,8(2), C26-C25-W2 173,2(2), C1-W1-N1 108,53(12), C25-W2-N4 108,77(12), C1-W1-O1 107,90(10), C25-W2-O3 108,75(11), C1-W1-O2 108,45(11), C25-W2-O4 108,67(11), N1-W1-O1 110,33(10), N4-W2-O3 110,20(9), N1-W1-O2 111,20(9), N4-W2-O4 110,77(10), O1-W1-O2 110,34(10), O3-W2-O4 109,64(9), C6-N1-W1 164,2(2), C30-N4-W2 162,1(2).

Die Winkel um das Wolframzentrum betragen zwischen $107,90(10)$ und $111,20(9)^\circ$ und weichen somit nur gering von der Struktur eines idealen Tetraeders ab. Aufgrund der Orientierung der Methylgruppen der Alkoxid-Liganden zur Neopentylidineinheit, werden die Liganden mit Heteroatomen durch die sterisch anspruchsvollen CF_3 -Gruppen leicht voneinander abgestoßen. Der Abstand des Alkinkohlenstoffs zum Wolframatom ist mit $1,768(3)$ (W1-C1) bzw. $1,764(3) \text{ \AA}$ (W2-C25) erwartungsgemäß sehr kurz. Die *tert*-Butylgruppe des Neopentylidin-Liganden ist mit $171,8(2)$ und $173,2(2)^\circ$ nur leicht von einer linearen W1-C1-C2 / W2-C25-C26-Anordnung abgeknickt. Der Imidazolin-2-iminato-Ligand koordiniert in einer vertrauten Weise an das Metallzentrum, wobei die perpendikuläre Orientierung (Torsionswinkel = $90,4^\circ$) des Imidazolium-Ringes gegenüber der $\text{W}=\text{C}$ -Achse hervorzuheben ist. Diese Anordnung des Liganden wird unter 2.2.6 detaillierter thematisiert werden. Aufgrund der diskutierten Eigenschaften von katalytisch aktiven Systemen in der Alkinmetathese, konnte von dem Wolfram-Alkylidinkomplex **40** angenommen werden, dass er die Spaltung und Neubildung von C-C-Dreifachbindungen katalytisch unterstützt. Die Ergebnisse dieser Studien werden im Kapitel 2.2.6 ausführlich beschrieben.

In Analogie zu den unfluorierten Systemen **38** und **39** erschien im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit die Synthese des korrespondierenden „Isopropyl-Derivates“ von Komplex **40** von Interesse. Schema 30 zeigt die Darstellung des Komplexes **41**, die durch die Substitution eines Alkoxid-Liganden von **37** durch den entsprechenden Imidazolin-2-iminato-Liganden gelang.



Schema 30. Synthese des Wolfram-Alkylidinkomplexes **41**.

Der Alkylidinkomplex **41** konnte bei der Umsetzung des Komplexes **37** mit dem Lithium-Salz **18b** in Toluol synthetisiert werden. Die Bildung der Verbindung **41** konnte NMR-spektroskopisch sehr gut verfolgt werden, wovon in Abbildung 21 Ausschnitte der resultierenden Spektren des isolierten gelben Feststoffes zu sehen sind.

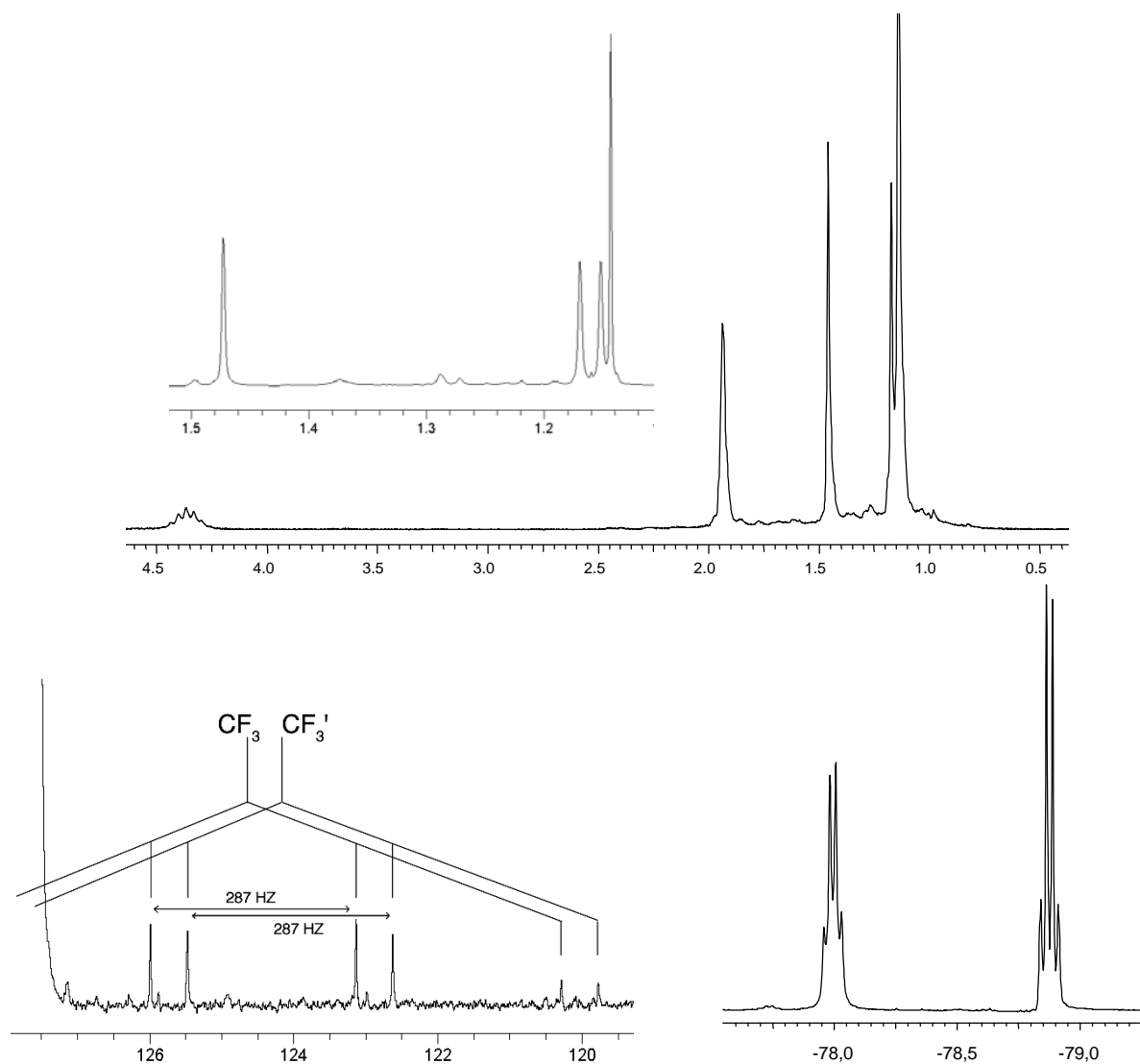


Abbildung 21. Ausschnitte der ^1H -NMR- (oben), ^{13}C -NMR- (links unten) und ^{19}F -NMR-Spektren (rechts unten) von Komplex **41** in C_6D_6 .

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 21 oben) sind fünf Signale zu erkennen, die eindeutig der Verbindung **41** zugeordnet werden können. Das Septett bei 4,37 resultiert aus den beiden Wasserstoffatomen der Isopropylgruppen des Liganden. Die restlichen Resonanzen des Imidazolin-2-iminato-Liganden erscheinen als Singulett bei 1,46 ppm für die Methylgruppen an C-4- und C-5-Position und als Dublett der zwölf Isopropylprotonen bei 1,16 ppm. Dieses Dublett konnte erst bei einer Feldstärke von 400 MHz aufgelöst werden, da es bei geringeren Intensitäten mit dem Singulett der neun Neopentylinprotonen ($\delta = 1,14$ ppm) überlagert. Ähnlich wie in **40** ist die Resonanz der Methylgruppen der Alkoxid-Liganden als breites Singulett bei 1,94 ppm zu detektieren. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **41** weist ähnliche Charakteristika wie das des Wolfram-Alkylidinkomplexes **40** auf. Als Indiz für die W-C-Dreifachbindung erfährt die Resonanz des Alkylidin-Kohlenstoffes eine tiefe chemische Verschiebung bei $\delta = 284,0$ ppm mit einer Kopplungskonstanten zum ^{183}W -Atom von

277 Hz. Wie in **40** sind die CF_3 -Gruppen aufgrund der C_s -Symmetrie des Moleküls diastereotop und erscheinen folglich in Form zweier Quartetts bei 124,1 und 124,4 ppm, wobei jeweils ein Peak der Quartetts vom Lösungsmittelsignal überlagert wird (C_6D_6 : $\delta = 128,0$ ppm). Die $^1\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstante ist mit 287 Hz so groß wie im Komplex **40**. Analog kann im ^{19}F -NMR-Spektrum das Auftreten von zwei Quartetts bei -78,6 und -77,7 ppm beobachtet werden, die eine $^4\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante von 18 Hz besitzen. Trotz wiederholter Kristallisationsversuche konnten keine Einkristalle von ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung erhalten werden. In Kombination mit den angesprochenen NMR-spektroskopischen Daten belegt das Auffinden des Molekül-Peaks ($[\text{M}] = 809$) im EI-Massenspektrum den Wolfram-Alkylidinkomplex **41**. Im Vergleich zur Synthese von **40** verläuft die Darstellung des Komplexes **41** in schlechteren Ausbeuten, da während der Reaktion die Entstehung verschiedene Nebenprodukte beobachtet wird. Eines dieser Nebenprodukte konnte durch Kristallisation aus einer gekühlten Diisopropylether-Lösung isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser gelben Einkristalle führte zu der in Abbildung 22 gezeigten Molekülstruktur **42**.

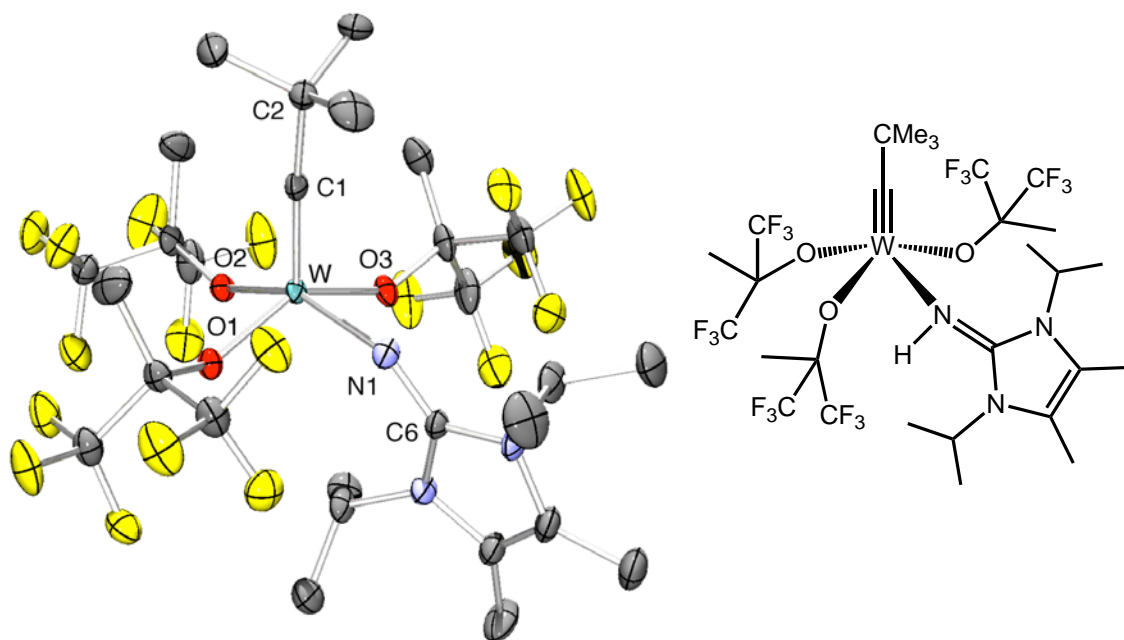


Abbildung 22. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **42**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und – Winkel [°]: W-C1 1,750(3), W-N1 2,105(3), W-O1 1,969(2), W-O2 1,952(2), W-O3 1,967(2); C2-C1-W 174,2(3), C6-N1-W 132,2(3).

In Verbindung **42** koordinieren fünf Liganden in einer quadratisch pyramidalen Geometrie an das Wolframatom mit der Alkylidineinheit an der Spitze und den basalen Heteroatomen in einer verzerrt coplanaren Anordnung. Das Imidazolin-2-iminato-Fragment fungiert allerdings nicht monoanionisch, sondern in Form eines neutralen Imin-Liganden. Diese unbeabsichtigte

Bindungssituation drückt sich in einer langen W-N1-Bindung mit 2,105 Å und einer stark abgewinkelten C6-N1-W-Anordnung mit 132,2 ° aus. Im Vergleich zu Komplex **35** wird das elektrophile Metallzentrum anstelle vom DME-Molekül durch den Neutralliganden stabilisiert. Folglich befinden sich die restlichen Bindungslängen und –Winkel in den erwarteten Bereichen eines Wolfram-Alkyldinkomplexes. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte das Iminproton bei sehr tiefem Feld mit δ = 7,52 ppm beobachtet werden und steht im Einklang mit der Molekülstruktur von **42**. Eine mögliche Erklärung für die Bildung des Alkyldinkomplexes ist, dass bei dieser Reaktion Spuren des 2-Iminoimidazolins **17b** vorhanden waren und aufgrund der besseren Elektronen-Donor-Eigenschaft verglichen mit DME das Lösungsmittelmolekül in **35** substituiert.

	W≡C- Bindung [Å]	C-C≡W- Winkel [°]	¹³ C-NMR W≡C δ in ppm	¹ H-NMR CC-Me ₃ δ in ppm	¹⁹ F-NMR CF ₃ δ in ppm
30	1,745(5)	178,2(4)		-0,09	
{Me ₃ CC≡W(Calix[3]aren)}	1,743(5)	178,8(4)	304,3*	-0,58*	---
34	1,763(4)	177,5(6)			
{Me ₃ CC≡W(OCMe ₃) ₃ } [†]	1,772(5)	177,8(7)	271,5	1,38	---
35					
{Me ₃ CC≡W[OC(CF ₃) ₃] ₂ Cl(dme)}	1,7680(19)	177,64(16)	315,8	1,08	-71,1 (dez) -71,5 (dez)
37					
{Me ₃ CC≡W[OCMe(CF ₃) ₂] ₃ (dme)}	1,765(6)	177,9(11)	294,7	0,98	-76,8 (s)
38					
{Me ₃ CC≡W(OCMe ₃) ₂ (ImN)}	1,765(4)	172,9(3)	273,3	1,44	---
40					
{Me ₃ CC≡W[OCCH ₃ (CF ₃) ₂] ₂ (ImN)}	1,768(3) 1,764(3)	171,8(2) 173,2(2)	285,6	1,15	-78,3 (q) -76,4 (q)

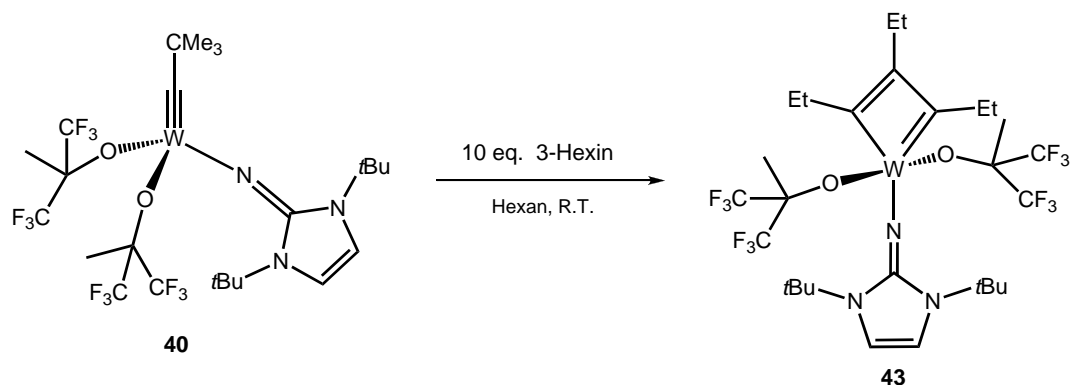
Tabelle 1: Ausgewählte Strukturparameter und NMR-spektroskopische Daten (in C₆D₆) der Wolfram-Alkyldinkomplexe **30**, **34**, **35**, **37**, **38** und **40**. * in THF-d₈ aufgenommen; [†] aktiver Alkinmetathese-Katalysator.

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit konnten verschiedene mononukleare Wolfram-Alkylidinkomplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Einen Überblick über strukturelle Parameter und NMR-spektroskopische Daten einiger Verbindungen verschafft Tabelle 1. Die Neopentylidingruppe ist in allen ausgewählten Komplexen (**30**, **34**, **35**, **37**, **38** und **40**) über W-C-Dreifachbindungen an die Metallzentren gebunden, die mit 1,743(5)-1,772(5) Å nur geringe Unterschiede in den Distanzen aufweisen. Im Calix[3]arenkomplex **30** ist neben der kürzesten Bindungslänge auch der größte Winkel entlang der C-C-W-Achse mit 178,8(4) ° zu finden. Diese Werte sind aufgrund der schalenförmigen Konfiguration des Calix[3]aren-Liganden in diesem Komplex zu erklären, da die Phenylringe das Wolframatom mit dem Neopentylidinfragment komplett umgeben und chemisch abschirmen. In den Systemen **34**, **35** und **37** bindet die Alkineinheit in einem durchschnittlichen Winkel von 177,1 ° an das Wolframatom. Eine größere Abwinkelung ist in den unsymmetrisch koordinierten Alkylidinkomplexen mit den Imidazolin-2-iminato-Liganden **38** und **40** festzustellen, die vor allem auf sterische Ursachen zurückzuführen ist. Die Resonanzen der Alkylidin-Kohlenstoffatome in den ¹³C-NMR-Spektren sind in allen Fällen bei sehr tiefem Feld und spiegeln die elektronische Situation des Metallzentrums in gewisser Hinsicht wieder. Allgemein kann festgehalten werden, dass die Verwendung von elektronenziehenden Liganden zu einer Erhöhung der Elektrophilie des Wolframzentrums führt. In diesen Fällen bilden sich die DME-Addukte **35** und **36** in Analogie zum chlorierten Komplex **26**. Die Kombination mit einem Imidazolin-2-iminato-Liganden verändert den elektronischen Zustand des Metalls dahingehend, dass aufgrund der Donoreigenschaften des Liganden die Elektronendichte entscheidend erhöht wird und eine DME-Stabilisierung nicht mehr erfordert. Von den vorgestellten Komplexen zählt der *Schrock*-Komplex **34** zu den aktivsten Katalysatoren in der Alkinmetathese. In zahlreichen Berichten wurde dieses System in Bezug auf seine Aktivität und Verträglichkeit funktioneller Gruppen detailliert untersucht. Nicht zuletzt aufgrund der Tatsache, dass **34** mittlerweile kommerziell verfügbar ist, gilt diese Verbindung als wichtigster wohldefinierter Katalysator der Alkinmetathese.

Orientiert man sich an den aktivsten Systemen der Olefinmetathese **1** und **2**, erscheinen die Imidazolin-2-iminato-Alkylidinkomplexe **38** und **40** als potentielle Katalysatoren für die Metathese von Alkinen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Dissertation Studien zur Reaktivität dieser Komplexe gegenüber Alkinen durchgeführt, die im folgenden Kapitel erläutert werden.

2.2.6 Reaktivität von Wolfram-Alkylidinkomplexen gegenüber Alkinen

Im Sinne einer gezielten Darstellung eines neuen Alkinmetathesekatalysators wurde mit den in 2.2.5 vorgestellten Wolfram-Alkylidinkomplexen zunächst in Testreaktionen die Reaktivität gegenüber Alkinen studiert. Als einfaches Testreagenz wurde bei diesen Untersuchungen 3-Hexin verwendet. In Kombination mit einem katalytisch aktiven System sollte eine Reaktion des Alkins mit dem Wolfram-Alkylidinkomplex zu beobachten sein. Entsprechend der Zielverbindung **1** wurde zunächst der unfluorierte Alkylidinkomplex **38** in einer stöchiometrischen Reaktion mit 3-Hexin versetzt. Das Ausbleiben einer Reaktion deutet auf eine unaktive Verbindung hin. Die Beobachtung, dass Verbindung **38** die Spaltung einer C-C-Dreifachbindung eines Alkins nicht katalysiert hat elektronische Gründe. Aufgrund der Substitution eines *tert*-Butoxid-Liganden durch einen basischen Imidazolin-2-iminato-Liganden ist das Wolframatom im Vergleich zu **34** weit weniger elektrophil. Diese Ladungsveränderung hat zur Folge, dass das Metallzentrum keine Wechselwirkungen mit einer C-C-Dreifachbindung eingeht und somit katalytisch inaktiv ist. Diese angesprochene Elektrophilie des Wolframatoms sollte im Falle des Komplexes **40** beträchtlich erhöht sein, da durch die fluorierten Alkoxide zwei stark elektronenziehende Liganden an das Metallzentrum koordinieren. In Folge dessen scheint **40** im Vergleich zum unfluorierten System **38** in Alkinmetathesereaktionen geeigneter.



Schema 31. Stöchiometrische Reaktion des Komplexes **40** mit 3-Hexin.

Die Reaktivität des fluorierten Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplexes **40** wurde ebenfalls in einer stöchiometrischen Reaktion mit 3-Hexin getestet. Wie in Schema 31 dargestellt, wurde eine Hexanlösung des Komplexes **40** bei Raumtemperatur mit zehn Äquivalenten 3-Hexin versetzt. Bei der Reaktion wird ein sofortiger Farbwechsel von Gelb-Orange nach Tiefrot beobachtet. Abkühlen dieser Reaktionslösung auf -35 °C führt zur Bildung von einkristallinen roten Plättchen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet

waren. Die erhaltene Molekülstruktur belegt die Bildung des Metallacyclobutadien-Komplexes **43** (Abbildung 23). Das Entstehen von **43** kann durch den Austausch der Neopentylidinwolfram-Einheit $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}]$ in **40** durch eine Propylidinwolfram-Einheit $[\text{EtC}\equiv\text{W}]$ unter Bildung des Alkins $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CEt}$ erklärt werden, woran sich eine [2+2]-Cycloaddition des intermediären Alkylidinkomplexes mit einem zweiten Äquivalent 3-Hexin anschließt. Diese Abfolge steht im Einklang mit dem von *Katz* vorgeschlagenen Mechanismus der Alkinmetathese [33].

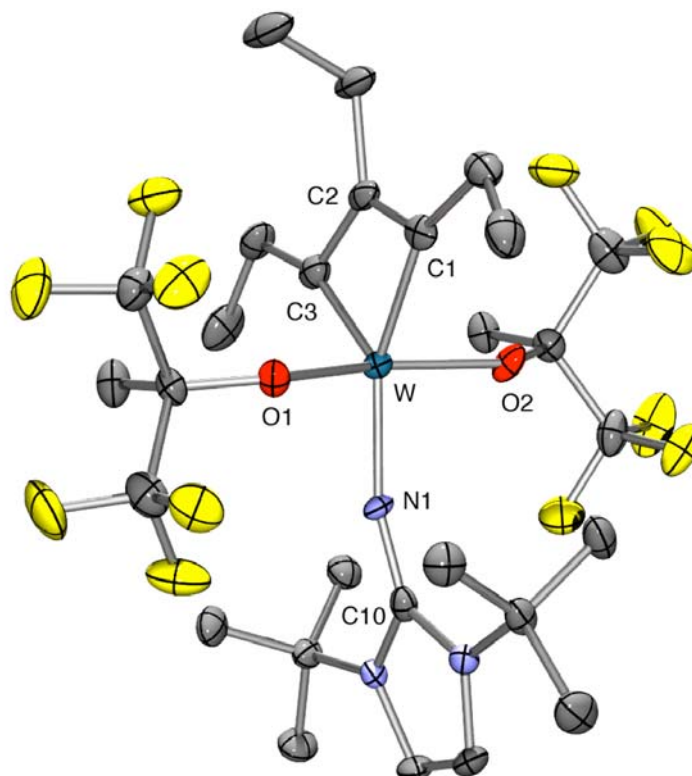
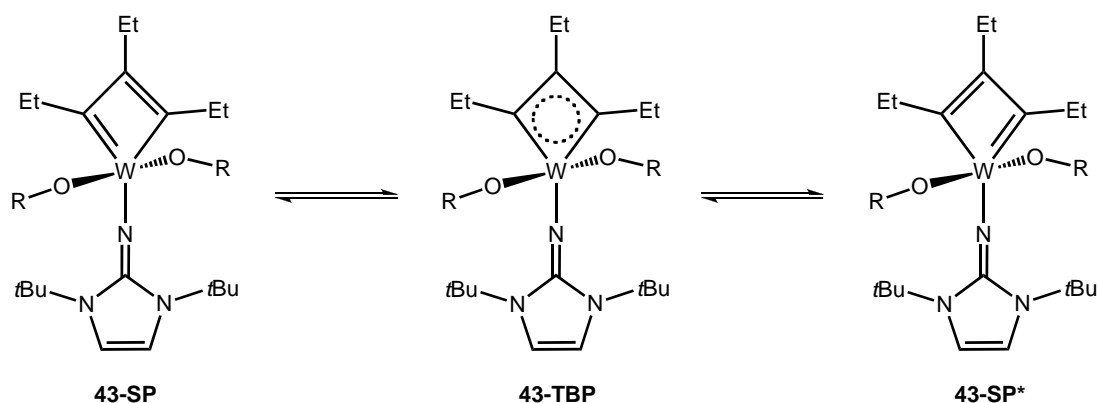


Abbildung 23. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **43**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und – Winkel [°]: W-C1 1,992(4), W-C2 2,209(4), W-C3 1,879(4), C1-C2 1,387(6), C2-C3 1,533(6), W-N1 1,853(3), W-O1 2,034(3), W-O2 2,043(3); C10-N1-W 162,6(3), C1-W-N1 152,40(16), C3-W-N1 126,28(16), O1-W-O2 157,93(11), W-C1-C2 79,4(3), W-C3-C2 80,0(2), C1-C2-C3 119,3(3).

Die Koordinationsgeometrie um das Wolframatom wird am besten als quadratische Pyramide (SP) mit C3 an der Spitze beschrieben. Die basalen Atome sind coplanar angeordnet, mit einer Abweichung von $\pm 0,04$ Å, und der W-C3-Vektor bildet einen Winkel von 22° mit der Flächennormalen. Eine alternative Beschreibung als trigonale Bipyramide (TBP) mit axialen Alkoxiden und äquatorialen Imido- und C_3Et_3 -Liganden erscheint weniger angemessen, da die N1-W-C1- ($152,40(16)^\circ$) und N1-W-C3-Winkel ($126,28(16)^\circ$) stark voneinander abweichen. Darüber hinaus sind die W-O1- und W-O2-Bindungen mit einem O1-W-O2-Winkel von $157,93(11)^\circ$ deutlich vom WC_3 -Ring weggebogen. In Übereinstimmung mit der SP-Struktur sind sowohl die W-C-Bindungslängen (W-C3 1,879(4), W-C1 1,992(4) Å) als

auch die C-C-Bindungslängen (C1-C2 1,387(6), C2-C3 1,533(6) Å) deutlich unterschiedlich. Diese „Kurz-lang-kurz-lang“-Abfolge von Bindungen innerhalb eines WC₃-Ringes ist viel stärker ausgeprägt als bei den verwandten Komplexen **7** (Abbildung 2). Im Falle des DIPP-substituierten Metallacyclobutadien-Komplexes **7a** sind die C-C- (C1-C2 1,433(14), C2-C3 1,467(14) Å) und W-C-Bindungen (W-C1 1,949(9), W-C3 1,883(10) Å) annähernd gleich lang [38a]. Ein ähnliches Bild ergibt sich im fluorierten Isopropoxid-Komplex **7b** (C1-C2 1,429(18), C2-C3 1,437(21), C13-C14 1,348(27), C14-C15 1,492(23), W1-C1 1,902(16), W1-C3 1,864(14), W2-C13 1,885(15), W2-C15 1,860(17) Å) [38b]. Die Orientierung des Imidazolin-2-iminato-Liganden gegenüber der Fläche, die vom WC₃-Ring aufgespannt wird steht im Gegensatz zur beobachteten Ausrichtung in der Molekülstruktur von **40**. Die Fläche des Imidazolium-Ringes ist in **43** nur 2,1 ° von einer planaren Anordnung zum WC₃-Ring verdreht. Demzufolge rotiert der Imidazolium-Ring im Komplex **40** bei der Interaktion mit einem Alkin um etwa 90 °.

Diese diskutierten strukturellen Merkmale von **43** werden auch in NMR-spektroskopischen Untersuchungen gefunden. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Resonanzen der drei Ethylgruppen des WC₃-Ringes in Form zweier Signalsätze zu detektieren. Die beiden α-koordinierten Ethylgruppen erscheinen als Triplet (δ = 1,68 ppm) und Quartett (δ = 4,14 ppm) mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstanten von 7,3 bzw. 7,6 Hz. Weiter im höheren Feld sind die Signale der β-Ethylgruppe zu sehen, die als Triplet bei 0,84 ppm und als Quartett bei 2,98 ppm erscheinen. Auffälligstes Merkmal im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Quartett der CF₃-Gruppen bei 125,2 ppm mit einer ¹J_{CF}-Kopplungskonstanten von 291 Hz. Die Beobachtung, dass nur ein Signal der in **40** diastereotopen CF₃-Gruppen zu detektieren ist, legt die Existenz einer C_{2v}-Symmetrie in **43** nahe. Auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird diese Tatsache beobachtet, da die Fluoratome nur eine Resonanz in Form eines Singuletts bei -77,3 ppm ergeben. In Lösung muss der Metallacyclobutadien-Komplex **43** folglich eine zeitlich gemittelte C_{2v}-symmetrische Geometrie einnehmen. Entsprechend einer Umlagerung des Metallacyclobutadien-Ringes kann Komplex **43** zwischen einer SP-Struktur und einer C_{2v}-symmetrischen TBP-Struktur vorliegen (Schema 32).



Schema 32. In Lösung vorliegende Strukturen des Metallacyclobutadien-Komplexes **43**.

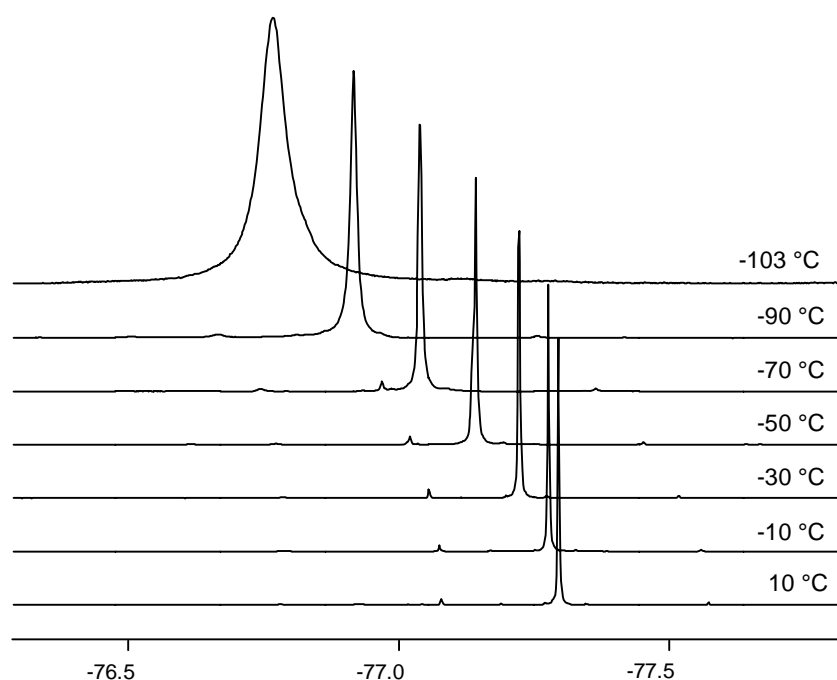
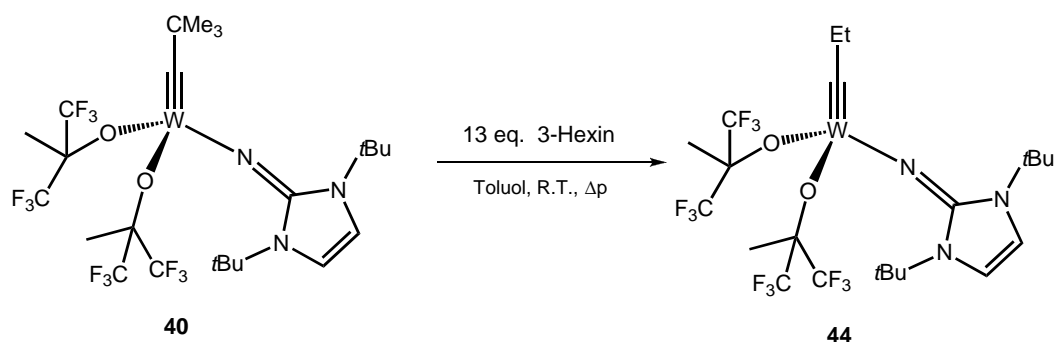


Abbildung 24. Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren von **43** in Toluol-d_8 .

In einer temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Studie des Komplexes **43** wurde versucht, die Energiebarriere zwischen einer SP- und der TBP-Struktur experimentiell zu bestimmen, da die SP-Geometrie diastereotope CF_3 -Gruppen besitzt und somit im ^{19}F -NMR-Spektrum in Form zweier Quartetts resultiert. Wie in Abbildung 24 zu sehen ist, ändert sich die Resonanz der Fluoratome selbst bei -103 °C nicht und erscheint über die komplette Temperaturskala als Singulett. Die Energiebarriere zwischen den angesprochenen Strukturen muss folglich sehr klein sein *vide infra*. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Synthese des korrespondierenden Propylidinkomplexes von **40** unternommen. In einer Metatheseartigen Reaktion sollte die Neopentylidin-Einheit in **40** durch eine Propylidin-Einheit, die aus 3-Hexin generiert wird, ausgetauscht werden. Wie im Schema 33 abgebildet ist, wurde der Alkylidinkomplex **40** mit 13 Äquivalenten 3-Hexin umgesetzt, wobei sich das

Metallacyclobutadien **43** bildet *vide supra*. Die rote Reaktionslösung wurde nach zehn Minuten für mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet um 3-Hexin und andere Alkine wie $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CEt}$ zu entfernen. Während dieser Zeit wird eine allmähliche Entfärbung von Rot nach Dunkelgelb beobachtet.



Schema 33. Synthese des Propylidinkomplexes **44** in einer Metathesereaktion mit 3-Hexin.

Das ^1H -NMR-Spektrum des erhaltenen gelblichen Feststoffes **44** zeigt ein vergleichbares Resonanzmuster wie **40**. Die Protonen des Imidazolin-2-iminato-Liganden erscheinen bei $\delta = 1,29$ und $5,96$ ppm in Form zweier Singulets bei identischen chemischen Verschiebungen wie in **40** ($\delta = 1,29$ und $5,94$ ppm). Ein breites Singulett wird für die Methylprotonen der fluorierten Alkoxid-Liganden bei $1,88$ ppm beobachtet. Zwei charakteristische Resonanzen der Propylidingruppe bei $0,94$ und $3,86$ ppm mit jeweils einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von $7,5$ Hz deuten den Austausch des Alkylidinfragments an. Die Protonen der terminalen Methylgruppe erscheinen in Form eines Triplets bei höherer Verschiebung verglichen mit dem Quartett der beiden internen Ethylprotonen. In Analogie zu **40** erscheinen im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Quartetts der CF_3 -Gruppen bei $-76,4$ und $-78,3$ ppm mit einer $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten von $9,8$ Hz, wodurch auf eine Diastereotopie in **44** gefolgert werden kann. Durch Umkristallisation des gelblichen Feststoffes in Diisopropylether konnten gelbe Einkristalle, wovon einer für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war, erhalten werden. Die resultierende Molekülstruktur ist in Abbildung 25 dargestellt, die die Bildung des Wolfram-Propylidinkomplexes **44** belegt.

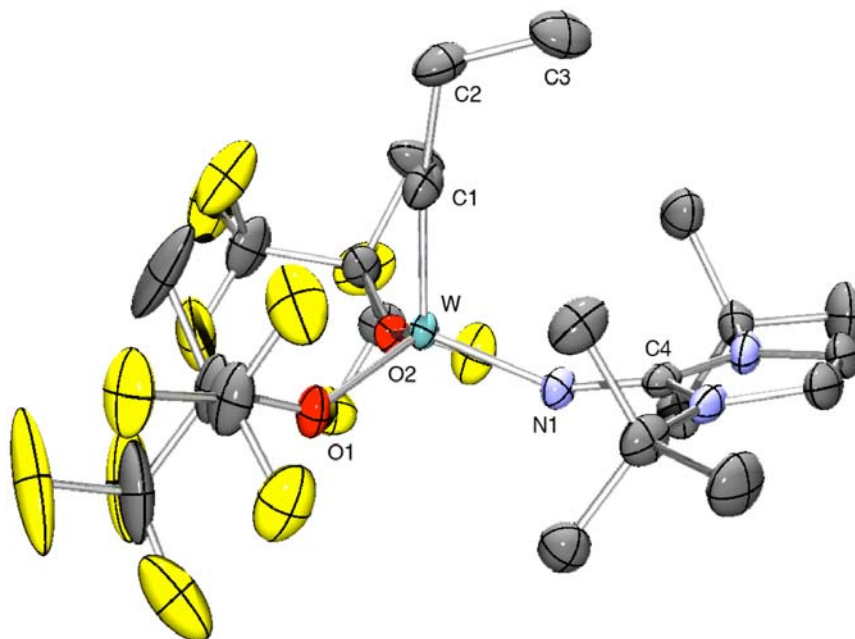


Abbildung 25. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **44**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und – Winkel [°]: W-C1 1,757(5), W-N1 1,839(3), W-O1 1,931(3), W-O2 1,938(3); C2-C1-W 170,4(4), C1-W-N1 107,25(18), C1-W-O1 107,84(17), C1-W-O2 107,23(16), O1-W-O2 111,20(12), N1-W-O1 111,10(14), N1-W-O2 111,98(13), C4-N1-W 153,4(3).

Die Molekülstruktur des Wolfram-Propylidinlkomplexes **44** zeigt ein pseudo tetraedrisch koordiniertes Wolframatom ähnlich wie **40**. Die entsprechenden Winkel liegen zwischen 107,23(16) ° und 111,98(13) ° und weichen somit nur gering von der Struktur eines idealen Tetraeders ab. Der Abstand des Alkinkohlenstoffs zum Wolframatom ist mit 1,757(5) Å geringfügig kürzer als im Neopentylidinkomplex **40** (W1-C1 = 1,768(3) bzw. W2-C25 1,764(3) Å). In einer annähernd linearen Anordnung bindet die Propylidin-Einheit an das Wolframatom (W-C1-C2 170,4(4) °). Im Vergleich zu Komplex **40** weist der Imido-Ligand in **44** mit einer W-N1-Bindungslänge von 1,839(3) Å eine fast identische Bindungssituation (vgl. W1-N1 1,852(2), W2-N4 1,844(2) Å) und eine ähnliche Orientierung des Imidazolium-Ringes gegenüber der W≡C-Achse auf (Torsionswinkel = 83,8 °). Folglich erfährt der Imidazolium-Ring des Imido-Liganden während der Reaktion von **40** mit einem Alkin eine Rotation um 90 ° und unter Abspaltung des neugebildeten Alkins eine erneute Drehung zurück in die Ausgangsstellung. Betrachtet man die besprochenen strukturellen Parameter, so zeigt der Propylidinkomplex **44** eine annähernd identische Struktur wie der Neopentylidinkomplex **40**. Diese strukturellen Merkmale sind in Abbildung 26 durch eine Überlagerung der beidern Molekülgerüste gut veranschaulicht, da sich ausschließlich der W-N1-C_R-Winkel zwischen dem Wolframatom und der Ebene des Imidazolium-Ringes leicht unterscheiden.

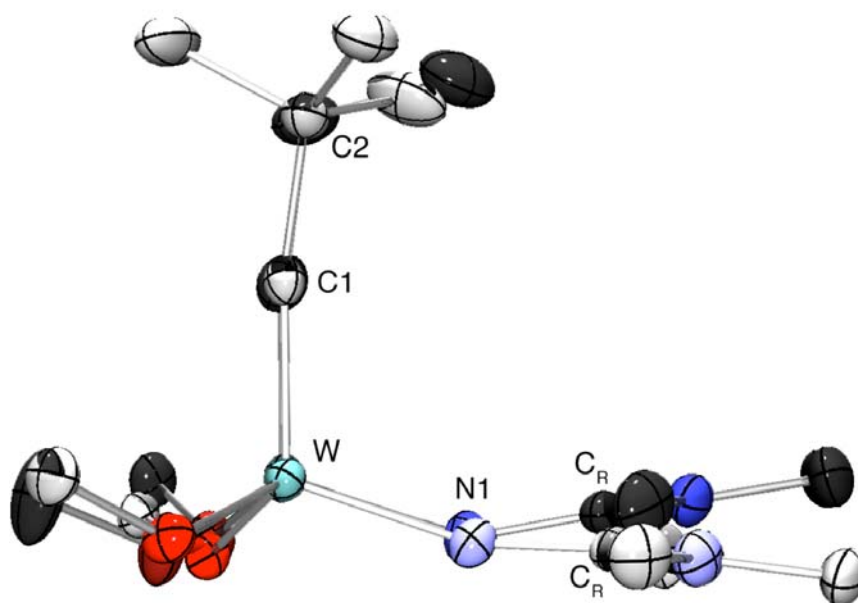
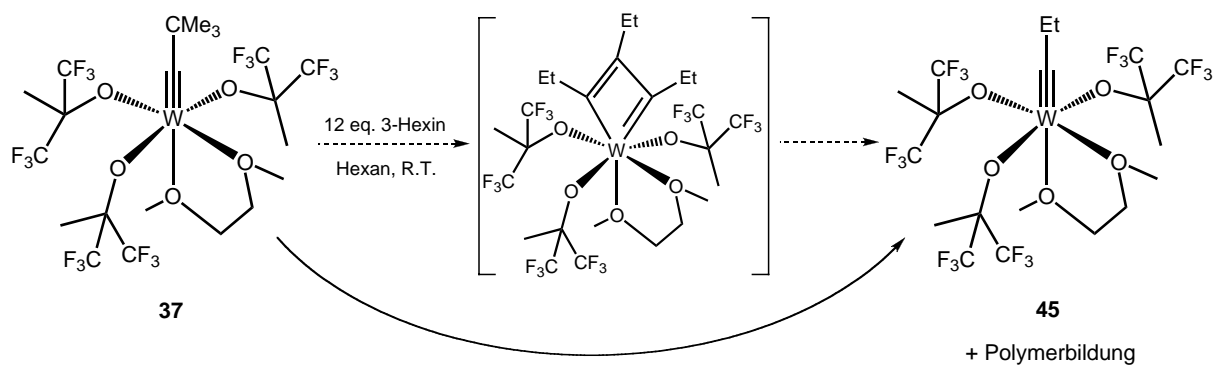


Abbildung 26. Vereinfachte POV-Ray-Darstellungen der Molekülstrukturen von **40** (blasse Darstellung) und **44** (dunkle Darstellung) in einer überlagerten Projektion

Die erhaltenen Ergebnisse der Reaktivitätsstudien des Wolfram-Alkyldinkomplexes **40** gegenüber 3-Hexin zeigen, dass dieser Imidazolin-2-iminato-Komplex mit Alkinen wechselwirkt und unter Ausbildung eines Metallacyclobutadien-Komplexes **43** die Alkyldineinheiten metathetisiert. Durch Anlegen eines Unterdrucks wird dieser WC_3 -Ring aufgespalten und ein gebundenes Alkinfragment entfernt, wodurch ein neuer Alkyldinkomplex entsteht (**44**). Im Abschnitt 2.3 wird auf diese Möglichkeit die Metathesereaktion zu beeinflussen noch genauer eingegangen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde neben der beschriebenen Studie die Reaktivität des fluorierten Wolfram-Alkyldinkomplexes **37** in Bezug auf 3-Hexin genauer untersucht. Analog zur Synthese von **43**, wurde der Neopentylidinkomplex **37** bei Raumtemperatur mit zwölf Äquivalenten 3-Hexin versetzt (Schema 34).



Schema 34. Reaktivitätsstudie des Komplexes **37** mit 3-Hexin.

Bei dieser Umsetzung wird die Bildung einer tiefroten Reaktionslösung nicht beobachtet. Stattdessen findet innerhalb von 24 Stunden eine Entfärbung der anfangs orangene Lösung statt. Neben der Entstehung eines weissen Niederschlages werden bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelbe Kristalle von **45** erhalten (Schema 34). Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Kristalle zeigt zwei charakteristische Signale bei 4,30 und 0,65 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von jeweils 7,6 Hz (Abbildung 27). Das gut aufgelöste Triplet und Quartett sind der Propylidengruppe in **45** zuzuordnen, wohingegen das Signal des DME-Liganden in Form zweier breiter Multipletts erscheint. Die Singulett der Methylgruppen an den fluorierten Alkoxid-Liganden ist bei 1,72 ppm etwas verbreitert.

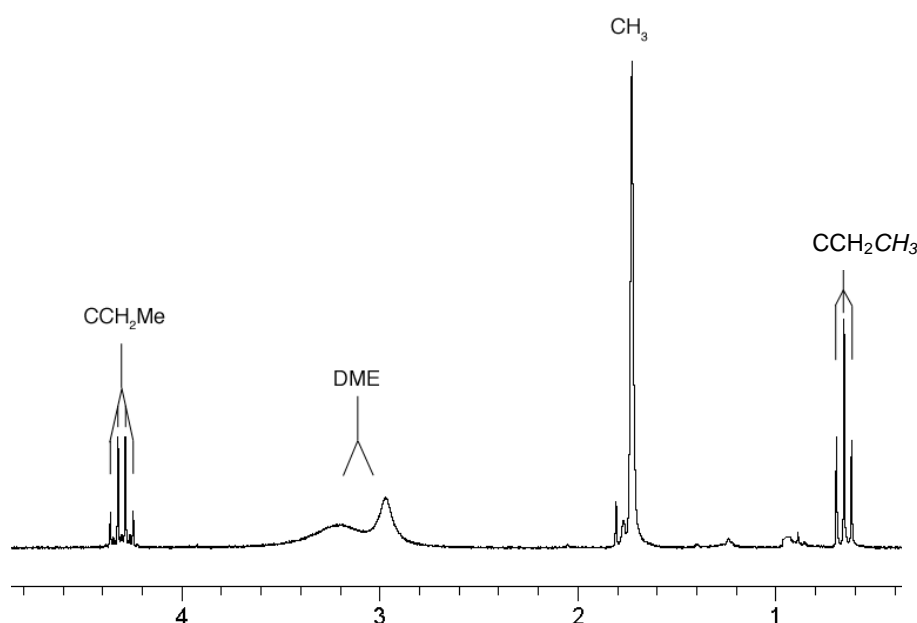


Abbildung 27. Das ^1H -NMR-Spektrum des Propylidinkomplexes **45** in C_6D_6 .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind zwei Singulett für die sechs CF_3 -Gruppen bei 123,5 und 126,4 ppm zu detektieren. Entsprechend erscheinen im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Singulett bei -67,9 und -79,2 ppm in einem Integralverhältnis von 2:1. Dies deutet auf einen Trans-Effekt des *mer*-koordinierten DME-Liganden auf einen Alkoxid-Liganden hin, wenn eine oktaedrische Geometrie von **45** vorausgesetzt wird. Eine Strukturaufklärung von **45** gelang mit einer der erhaltenen gelben Tafeln, die für eine Röntgenbeugungsanalyse geeignet war. Aufgrund einer Unordnung im Kristallgitter kann die resultierende Molekülstruktur von **45** (siehe Abbildung 28) allerdings nur als Strukturbeweis herangezogen werden, dem sich eine Diskussion ausschließt. Die Struktur zeigt aber die angesprochene *mer*-Koordination des DME-Liganden.

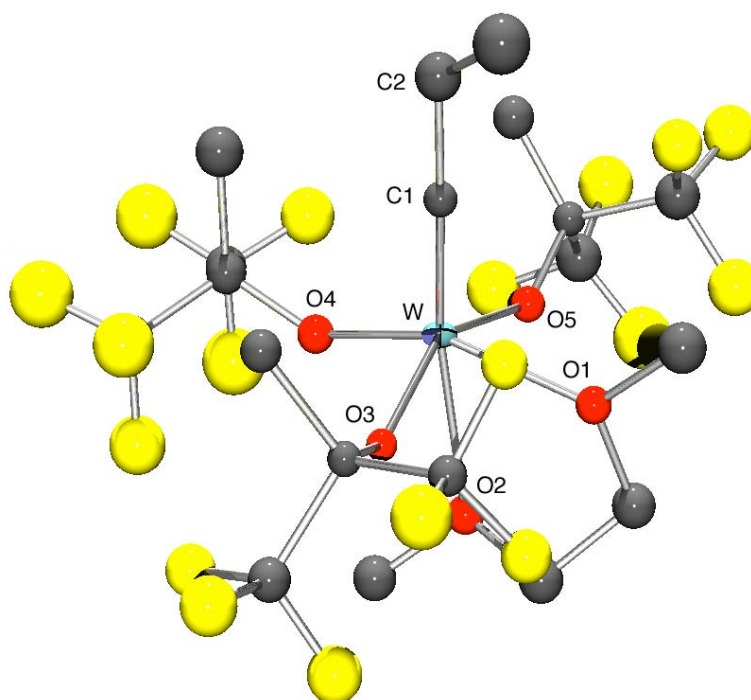


Abbildung 28. POV-Ray-Darstellung der ungeordneten Molekülstruktur eines der vier unabhängigen Moleküle **45**.

Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen kann bei der stöchiometrischen Reaktion von **37** mit 3-Hexin die Isolierung des Metallacyclobutadien-Komplexes nicht erfolgen. Unglücklicherweise gelang die exakte Charakterisierung des ausgefallenen weißen Feststoffes aufgrund mangelnder Löslichkeit dieser Substanz nicht. Es handelt sich wahrscheinlich um ein gebildetes polymeres Alkin. Die Bildung dieses Polymers kann durch Insertionsreaktionen von 3-Hexin in einen Metallacyclobutadien-Ring bzw. in größere Wolfram-haltige Ringsysteme erklärt werden.

Gestützt auf diesen Resultaten stellt der Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplex **40** einen viel versprechenden Alkinmetathesekatalysator dar, der zudem in jeder Stufe des Metathesemechanismus als wohldefiniertes System vorliegt.

2.2.7 Theoretische Studien zu Wolfram-Alkylidinkomplexen und deren Verwendung in der Alkinmetathese

Basierend auf den Resultaten von 2.2.6 wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit eine Reihe von DFT-Rechnungen durchgeführt um die potentielle katalytische Aktivität des Imidazolin-2-iminato-Alkylidinkomplexes **40** mit den am häufigsten verwendeten Alkinmetathese-katalysator **34** zu vergleichen. Bis zu dieser Dissertation existierte nur ein Bericht über theoretische Studien zur Alkinmetathese, in der die Autoren Wolfram- und Molybdän-Alkylidinkomplexe mit Alkoxid- und Amid-Liganden in Bezug auf deren Aktivität untersuchten [119]. In der vorliegenden Doktorarbeit wurde die Metathese von 2-Butin ($\text{MeC}\equiv\text{CMe}$) mit zwei Modellsystemen untersucht. Für den Imidazolin-2-iminato-Komplex **40** wurde das Modellsystem $\{\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{ImN})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2\}$ **A** und für den *Schrock*-Katalysator **34** korrespondierend $[\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ **B** genommen (Abbildung 29). Die Verwendung des Modellkomplexes **A** ist aufgrund der Ergebnisse, dass die Molekülstrukturen der Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplexe **40** und **44** trotz der unterschiedlichen Alkylidinfragmente annähernd identisch sind, gerechtfertigt. (Abbildung 26). Folglich sollten die theoretischen Ethylidin-Komplexe **A** und **B** vergleichbare Eigenschaften besitzen wie die tatsächlichen Komplexe **40** und **34**.

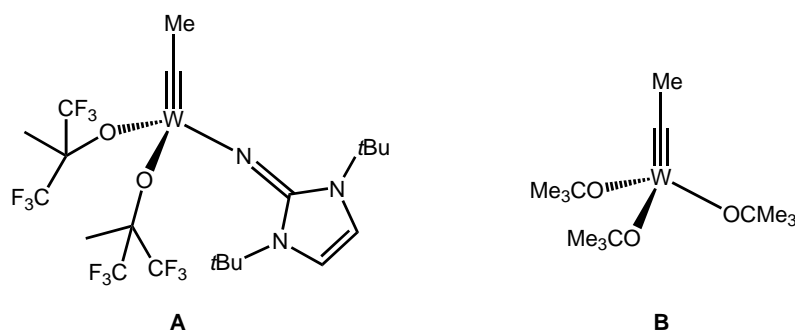


Abbildung 29. Modellsysteme **A** und **B** für die Alkinmetathese mit 2-Butin bei den DFT-Rechnungen.

In Analogie zu der angesprochenen Berechnung von Zhu et al. [119] wurden alle relevanten stationären Punkte auf der Basis des konventionellen [2+2]-Cycloadditions/Cycloreversions-Mechanismus [33] charakterisiert. Enthalpische und entropische Beiträge wurden mit Methoden der statistischen Thermodynamik ermittelt, wie sie im Gaussian03-Programmpaket implementiert sind [120]. Die Berechnungen erfolgten nur über eine Hälfte des Gesamtprofils der Reaktion von **A** und **B** mit 2-Butin, da eine symmetrische Metathesereaktion betrachtet wurde. Bei beiden Modellsystemen ist der Ringschluss zum Metallacyclobutadien der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus. Während sich nach den

Berechnungen für den *Schrock*-Alkylidinkomplex **B** eine freie Aktivierungs-enthalpie (ΔG°_{298}) von 32,9 kcal mol⁻¹ ergibt, führt die Verwendung des Imidazolin-2-iminato-Systems zu einer deutlich niedrigeren Barriere von 26,1 kcal mol⁻¹. Bei der Annahme eines ähnlichen Frequenzfaktors in der Arrhenius-Gleichung für beide Reaktionen, errechnet sich aus der Differenz von 6,8 kcal mol⁻¹ eine um den Faktor 97000 höhere Geschwindig-keitskonstante von **A** gegenüber **B** (bei Raumtemperatur) [121]. Die entropischen Beiträge zur freien Enthalpie ΔG (Gasphase, Raumtemperatur) betragen 17,1 (**A**) und 16,3 kcal mol⁻¹ (**B**) im Falle der Aktivierungsbarriere (ΔG^\ddagger_{298}) sowie 17,2 (**A**) und 15,5 kcal mol⁻¹ (**B**) für die Bildung des Metallacyclobutadien-Intermediats (ΔG°_{298}).

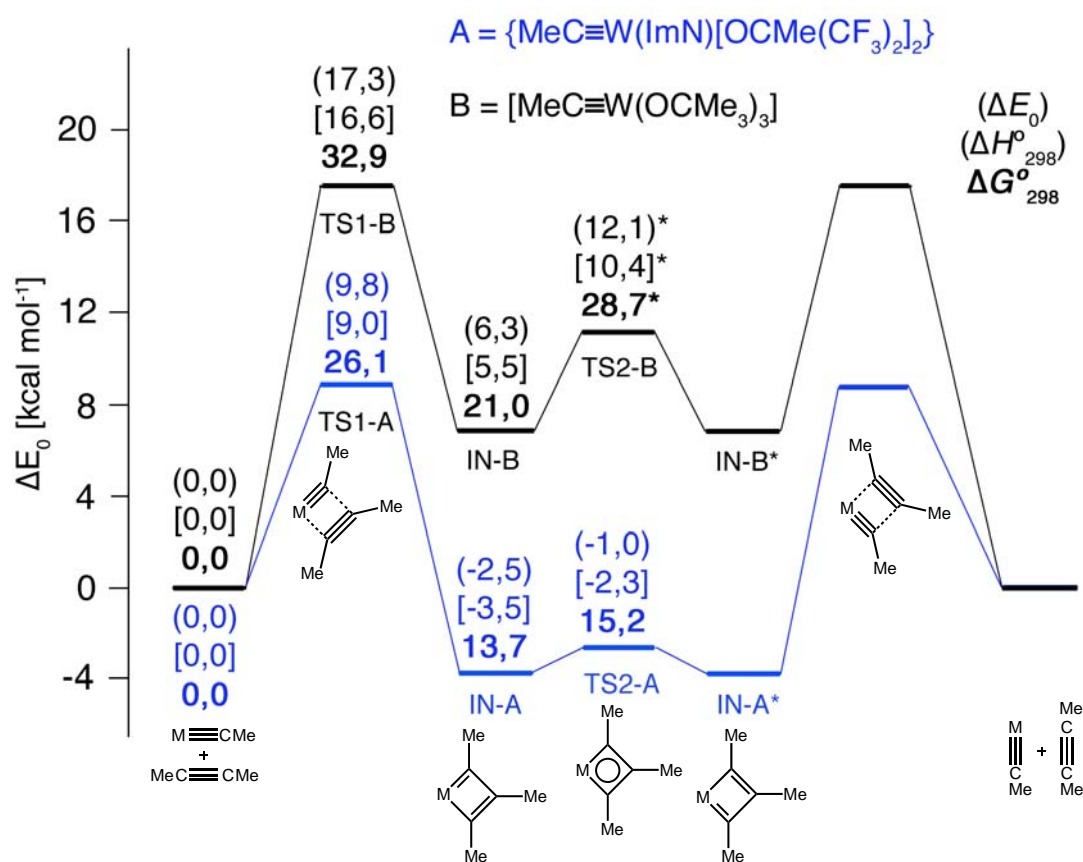


Abbildung 30. Potentialenergieprofil der Alkinmetathese von **A** (blau) und **B** (schwarz) mit 2-Butin. ΔE_0 : relative Energie bei 0 K, ΔH°_{298} : Enthalpie bei 298 K, ΔG°_{298} : freie Enthalpie bei 298 K. Die Berechnung des Übergangszustandes TS2-B ist aufgrund der vielen internen Rotationsfreiheitsgrade nicht vollständig konvergiert. Die entsprechenden Werte stellen deshalb eine obere Grenze dar.

Demnach müssen die Unterschiede sowohl in ΔG^\ddagger_{298} als auch in ΔG°_{298} hauptsächlich enthalpischer Natur sein. Während die Bildung des Metallacyclobutadien-Intermediats **IN-A** exotherm ist ($\Delta H^\circ_{298} = -3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$), verläuft die entsprechende Reaktion mit dem Katalysator **B** deutlich endotherm ($\Delta H^\circ_{298} = +5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Es muss betont werden, dass für den eingeschlagenen assoziativen Reaktionsweg die entropischen Effekte in der kondensierten Phase eine wichtige Rolle spielen.

sierten Phase kleiner werden, so dass sich stabilisierende enthalpische Effekte noch stärker auf die freie Aktivierungsenthalpie auswirken [122]. Die berechneten Strukturen, die während der Alkinmetathese von 2-Butin mit dem Katalysator **A** durchlaufen werden, sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Strukturparameter von **A** und dem Intermediat **IN-A** sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **40** und **44** bzw. **43** (siehe Abbildungen 26 und 23), wobei die Theorie für **IN-A** eine etwas ausgeprägtere Bindungslängenalternanz im WC_3 -Ring vorhersagt. Die gegenseitige Umwandlung der quadratisch-pyramidalen Komplexe **IN-A** und **IN-A*** verläuft über einen trigonal-bipyramidalen Übergangszustand **TS2-A** mit fast gleichlangen W-C- und C-C-Bindungen im WC_3 -Ring. Die theoretische Aktivierungsbarriere von nur 1,5 kcal mol⁻¹ deutet an, dass diese Umlagerung zu schnell verläuft, um auf der NMR-Zeitskala detektierbar zu sein. Dementsprechend werden im ¹⁹F-NMR-Spektrum nur ein Singulett und im ¹H-NMR-Spektrum nur zwei Resonanzen für die Ethylgruppen von **43** in einem Temperaturbereich von +20 und -103 °C beobachtet *vide supra*. In Lösung nimmt dieser Komplex folglich eine zeitlich gemittelte C_{2v} -Symmetrie ein.

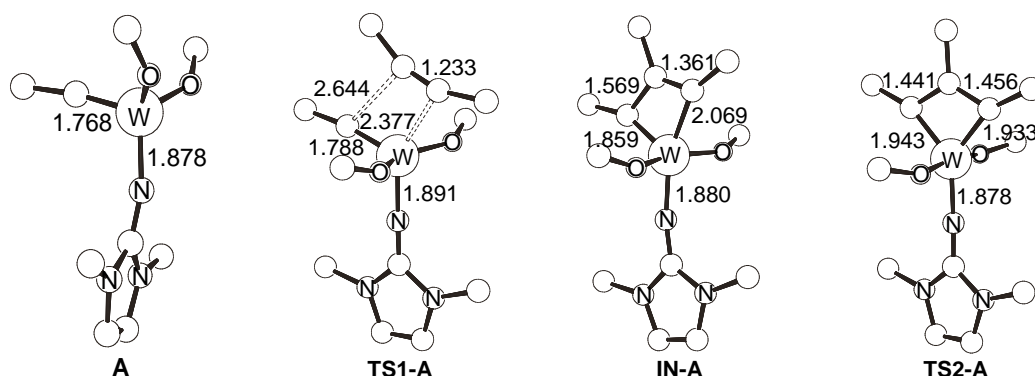


Abbildung 31. PLUTO-Darstellungen und ausgewählte Bindungslängen [Å] der an der Reaktion von **A** mit 2-Butin beteiligten Spezies. Die CH_3 - und CF_3 -Gruppen der Imido- und Alkoxid-Liganden wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die Ergebnisse der theoretischen Studien zeigen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer katalysierten Alkinmetathesereaktion in der Ausbildung des Metallacyclobutadien-Komplexes **TS1** liegt. Basierend auf dieser Erkenntnis erlaubt die Berechnung des ersten Übergangszustandes **TS1** für ein konkretes System eine Vorhersage über dessen katalytische Aktivität. Diese vereinfachte Betrachtung berücksichtigt nicht die Bildung von möglichen Intermediaten, wie Cp-Komplexe, die in bestimmten Fällen zu stabilen Zwischenstufen führen und somit die katalytische Aktivität des Systems stark herabsetzen [119]. Mit dieser Annahme wurden für vier weitere Modellkomplexe die Werte für ΔG°_{298} berechnet (Abbildung 32). Für den unfluorierten Modellkomplex $\{MeC\equiv W(ImN)[OCMe_3]_2\}$ **C** wird ein

etwas größerer Betrag wie in **B** gefunden ($\Delta G^\circ_{298} = 33,76 \text{ kcal mol}^{-1}$), der die angesprochene Beobachtung, dass Komplex **38** bei Raumtemperatur keine katalytische Aktivität besitzt, rechnerisch unterstützt. Die Energiebarriere des Komplexes $[\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{OMe})_3]$ **D** ($\Delta G^\circ_{298} = 25,66 \text{ kcal mol}^{-1}$) fällt in den Bereich des Imidazolin-2-iminato-Komplexes **A**. Im Vergleich zu **B** besitzt das Modellsystem **D** eine um $7,26 \text{ kcal mol}^{-1}$ geringere Energie, die durch die stärker elektronenziehenden Methoxy-Liganden erklärt werden kann. Ein korrespondierender Wolfram-Alkylidinkomplex $[\text{RC}\equiv\text{W}(\text{OMe})_3]$ ist aber aus sterischen Gründen weder als mononuklearer noch als analoger dimerer Komplex $[(\text{MeO})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{OMe})_3]$ synthetisch zugänglich [123]. Die geringste Energiebarriere besitzt $\{\text{MeC}\equiv\text{W}[\text{OMe}(\text{CF}_3)_2]_3\}$ **E** ($\Delta G^\circ_{298} = 13,37 \text{ kcal mol}^{-1}$), der demzufolge auf der Basis dieser Berechnungen der aktivste Alkinmetathesekatalysator wäre. Bei dieser Studie ist die Tatsache, dass in vergleichbaren fluorierten Trisalkoxid-Komplexen wie **37** und **45** ein stabilisierendes DME-Molekül nötig ist, nicht berücksichtigt. Der Einfluss des donierenden Lösungsmittelmoleküls darf aber in Bezug auf die Entwicklung neuer Katalysatoren nicht vernachlässigt werden.

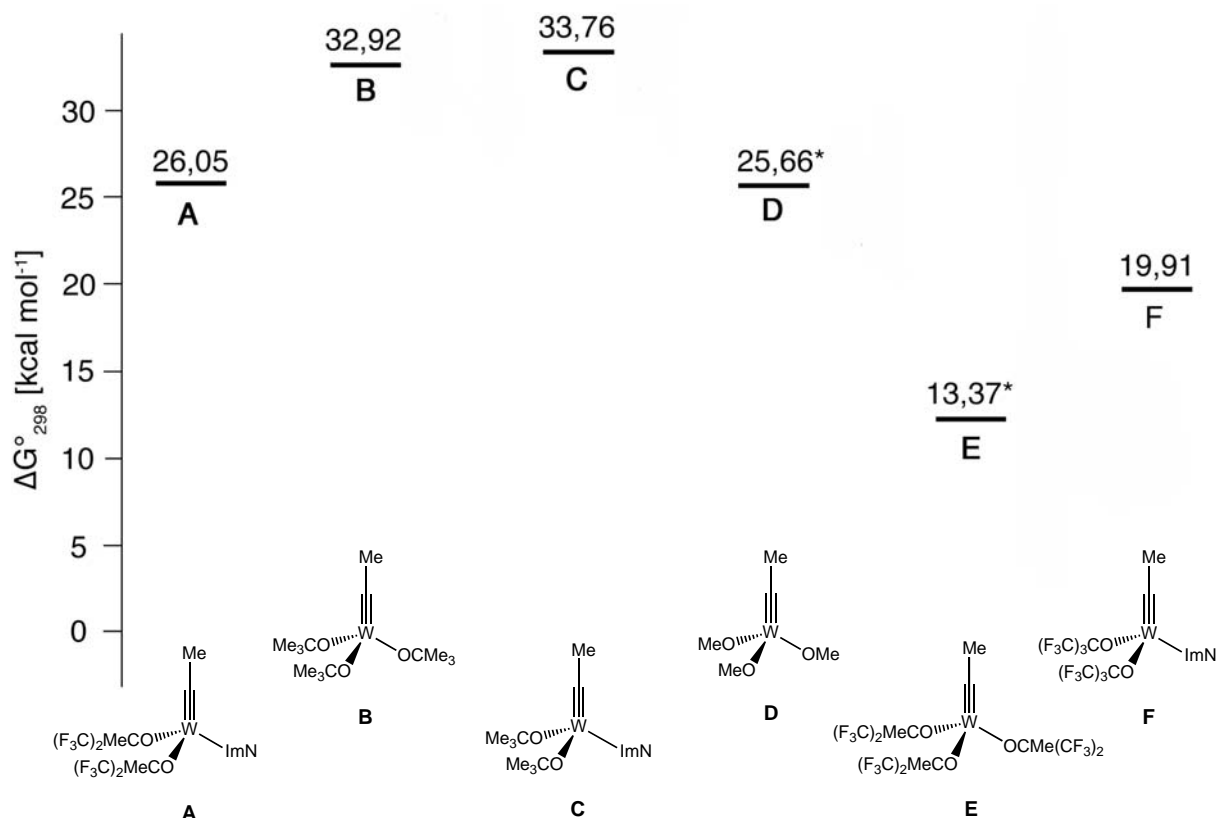


Abbildung 32. Potentialenergien der berechneten Übergangszustände **TS1** der Modellsysteme **A-F**. ΔG°_{298} freie Enthalpie bei 298 K; * experimentell nicht bekannt.

Im Vergleich zu **B** bestätigt sich, dass eine Erhöhung der Elektrophilie am Metallzentrum die entscheidende Energiebarriere **TS1** absenkt. In Analogie führt die Verwendung zweier Nonafluor-*tert.*-butoxidliganden in $\{\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{ImN})[\text{O}(\text{CF}_3)_3]_2\}$ **F** ($\Delta G^\circ_{298} = 19,91 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu einer im Vergleich zu **A** erheblichen Erniedrigung der Energiebarriere **TS1** um $6,14 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Modellkomplex **F** sollte im Gegensatz zu den Systemen **D** und **E** aufgrund der basischen Eigenschaften des Imidazolin-2-iminato-Liganden ohne koordinierendes Lösungsmittelmolekül stabil sein und somit ein hervorragendes Katalysatorsystem für die Alkinmetathese darstellen.

Die Resultate der theoretischen Studien zeigen, dass Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplexe vom Typ **A** bei Reaktionen mit Alkinen eine erheblich geringere Aktivierungsenergie überwinden müssen als Systeme vom *Schrock*-Typ **B** und folglich Alkinmetathese-Reaktionen effizienter katalysieren. Der Einsatz des Imidazolin-2-iminato-Liganden sollte zudem die Synthese von Wolfram-Alkylidinkomplexen mit einem hohen Fluorierungsgrad wie **F** erlauben, welche ohne stabilisierendes Lösungsmittelmolekül als mononukleare Komplexe zugänglich sein sollten.

2.3 Alkinmetathese – katalytische Studien mit Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplexen

In den Kapiteln 2.2.6 und 2.2.7 wurde die Reaktivität von Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplexen gegenüber Alkinen beschrieben. Sowohl in ersten experimentellen Studien als auch in DFT-Berechnungen erwies sich der Imido-Komplex **40** in Metathese-Reaktionen von Alkinen als katalytisch aktiv. Um diesen Komplex als Katalysator in der präparativen Alkinmetathese zu testen wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation verschiedene Katalysestudien durchgeführt. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den Untersuchungen von drei verschiedenen Reaktionstypen. Neben der Kreuzmetathese und ersten ADIMET-Reaktionen wurde Komplex **40** in der Ringschlussmetathese von Diinen eingesetzt. Die Studien erfolgten zum Teil in Kooperation mit Professor Dr. A. Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim.

2.3.1 Kreuzkupplungsmetathese-Reaktionen

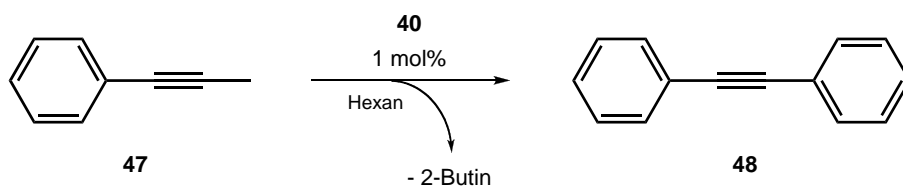
Gestützt auf den Ergebnissen aus 2.2.6 wurde die katalytische Aktivität des Imidazolin-2-iminato-Komplexes **40** in der Metathese von Alkinen untersucht. Bei der stöchiometrischen Reaktion von **40** mit 3-Hexin zeigte sich, dass die Neopentylidingruppe (**40**) durch eine Propylidingruppe (**44**) ausgetauscht werden kann und neue Alkine entstehen. In einer vergleichbaren Umsetzung mit 3-Heptin **46** sollte sich bei einer erfolgreichen Katalyse, aufgrund des unsymmetrischen Alkins, ein Gemisch aus 3-Hexin, 3-Heptin und 4-Oktin bilden. Hierzu wurden bei Raumtemperatur katalytische Mengen von Komplex **40** (1 mol%) mit einer Hexan-Lösung von **46** versetzt (Schema 35). Die gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischung zeigte nach fünf Minuten eine statistische Verteilung der neu gebildeten Alkine, wobei 3-Hexin und 4-Oktin jeweils in einem 1:2 Verhältnis zu 3-Heptin vorliegt.



Schema 35: Alkin-Kreuzmetathese mit 3-Heptin bei Raumtemperatur.

Dieses statistische 1:2:1-Verhältnis ergibt sich, weil die Rekombination zweier unterschiedlicher Alkinfragmente doppelt so häufig abläuft, wie die jeweilige Bildung eines symmetrischen Alkins. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Studie belegte die sehr schnelle Gleichgewichtseinstellung dieser Reaktion bei Raumtemperatur, bei der die drei Alkine in einer statistischen Verteilung in der C_6D_6 -Lösung detektiert werden konnten. Die Synthese des Propylidinkomplexes **44** zeigte, dass durch Anlegen eines verminderten Drucks, entstehende, leichtflüchtige Alkine aus der Reaktionslösung entfernt werden können. Bei der Alkinmetathese handelt es sich grundsätzlich um Gleichgewichtsreaktionen, wodurch das Entfernen eines Nebenproduktes ausgenutzt und das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Produktes verlagert werden kann. Im Falle eines methylierten Acetylens entsteht 2-Butin, das bei 27°C siedet und somit bei einem sehr geringen Unterdruck aus der Reaktion entfernt werden kann. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden die folgenden Katalysestudien bei einem verminderten Druck von 300-350 mbar durchgeführt, wodurch 2-Butin kontinuierlich

entfernt wurde. Entsprechend wurde die Homodimerisierung von 1-Phenylpropin **47** bei Raumtemperatur mit Komplex **40** als Katalysator studiert (Schema 36).



Schema 36: Kreuzmetathese von 1-Phenylpropin **47** zu Tolan **48**.

Bei einer Katalysatorbeladung von einem Molprozent erfolgte die Umsetzung zu Diphenylacetylen (Tolan) **48** innerhalb von 30 min in quantitativen Ausbeuten. Die Abtrennung des Katalysators war durch Filtration über Aluminiumoxid möglich. Ein ähnliches Ergebnis ergab sich bei der Verwendung eines Rotationsverdampfers, der nicht unter Inertgasbedingungen betrieben wurde. Um einen Vergleich mit dem am häufigsten eingesetzten Alkinmetathesekatalysator **34** zu erhalten, wurde die Homodimerisierung von **47** bei identischen Bedingungen studiert. Zudem wurde der fluorierte Komplex **37**, der dem Modellsystem **E** der DFT-Rechnungen entspricht, in dieser Reaktion getestet, wobei die Bildung des Produktes **48** gaschromatographisch verfolgt wurde. Die Probenahme erfolgte alle zehn Minuten im Argon-Gegenstrom innerhalb eines Zeitintervalls von vier Minuten, wodurch der Unterdruck unterbrochen wurde und sich die Reaktionszeit verlängerte. Es zeigt sich, dass der Imidazolin-2-iminato-Wolframkomplex **40** bei Raumtemperatur deutlich aktiver ist als die Katalysatoren **34** und **37**. Wie in Abbildung 33 zu sehen ist, erreicht **40** (blaue Kurve) nach 70 Minuten den vollständigen Umsatz des 1-Phenylpropins **47** zu Tolan **48**.

In Analogie zu den berechneten Energiebarrieren, *vide supra*, ist der *Schrock*-Komplex **34** bei Raumtemperatur weniger aktiv und liefert einen Umsatz unter 10 %. Der fluorierte Komplex **37** weist eine im Vergleich zu **34** erhöhte Aktivität auf, jedoch sind die Umsätze, trotz der berechneten kleinen Energiebarriere des Modellsystems **E** ($\Delta G^\circ_{298} = 13,37 \text{ kcal mol}^{-1}$), geringer als bei **40**. Die DFT-Rechnungen dürfen folglich bei stark elektrophilen Systemen wie **37** den Beitrag der Stabilisierung durch Donorliganden nicht vernachlässigen.

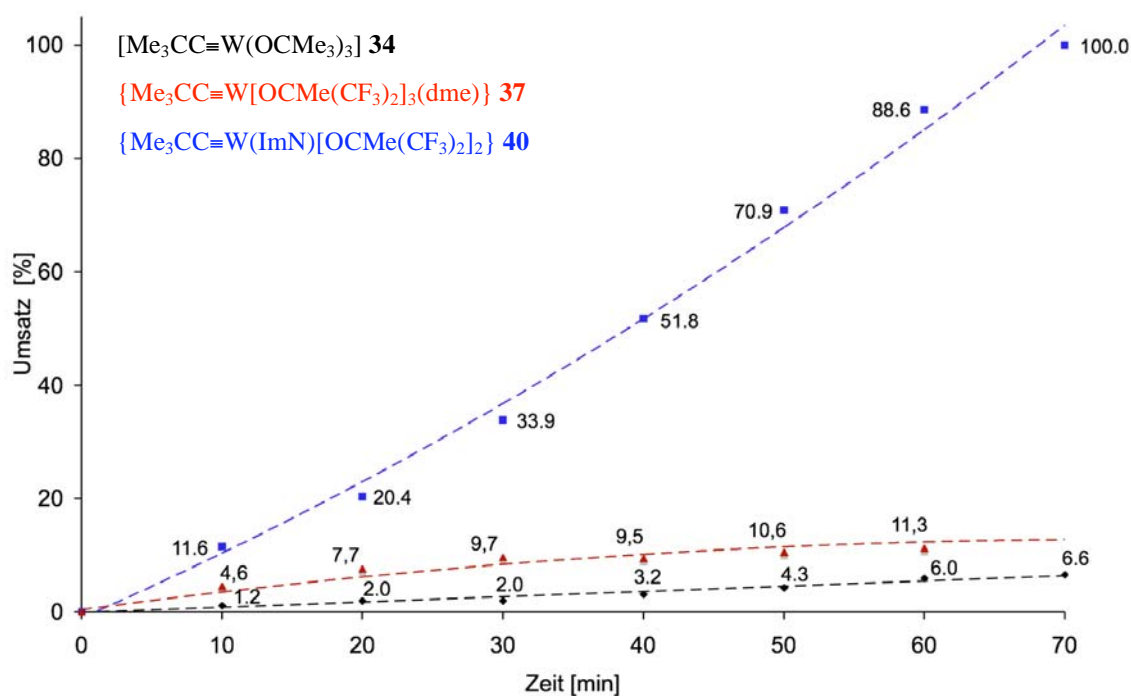
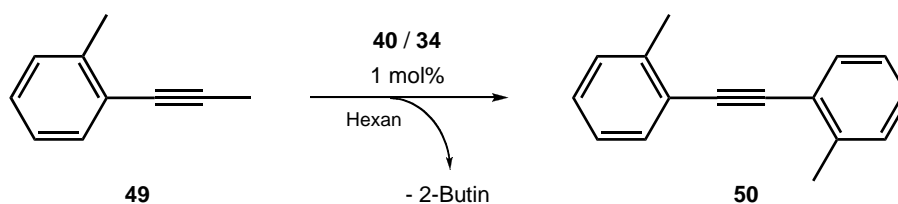


Abbildung 33. Umsatz-Zeit-Diagramm der Kreuzmetathese von 1-Phenylpropin **47** mit den Katalysatoren [1 mol%] $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ **34** (schwarz), $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_3(\text{dme})\}$ **37** (rot) und $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{ImN})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2\}$ **40** (blau) bei Raumtemperatur und 350 mbar.

Um diesen Sachverhalt intensiver zu studieren, wurde eine zweite Testreaktion mit den Katalysatoren **34** und **40** durchgeführt. Hierzu wurde die Homodimerisierung des sterisch stärker gehinderten Substrates 1-(2-Methylphenyl)propin **49** untersucht (Schema 37). Bei dieser Kreuzmetathese konnte der gleiche Trend beobachtet werden. Die Reaktion ist unter den oben genannten Bedingungen im Falle von **40** (blaue Kurve) innerhalb von sieben Stunden abgeschlossen (Abbildung 34). Im Unterschied dazu ist der Komplex **34** nicht in der Lage, diese Reaktion bei Raumtemperatur effizient zu katalysieren.



Schema 37: Homodimerisierung von 1-(2-Methylphenyl)propin **49** zu **50** mit den Katalysatoren **40** und **34**.

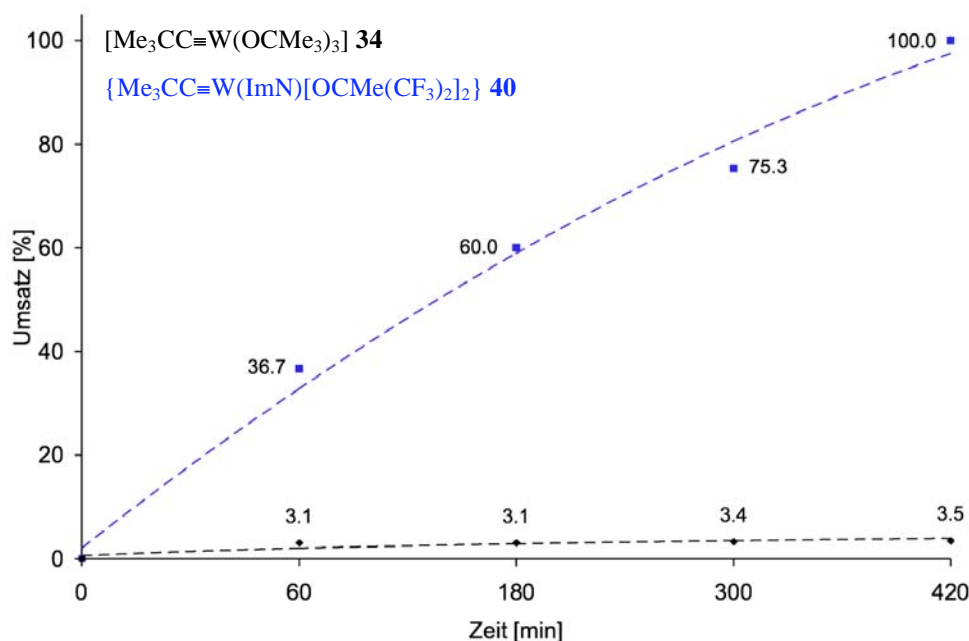
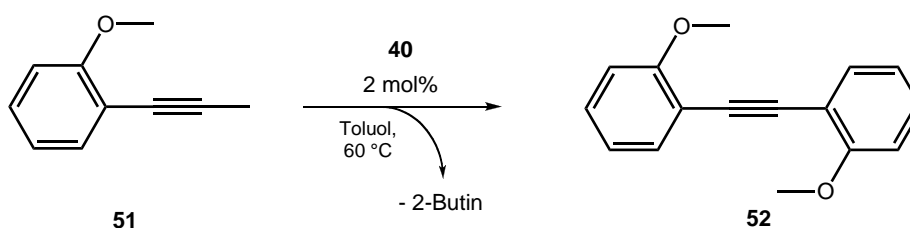


Abbildung 34. Umsatz-Zeit-Diagramm der Kreuzmetathese von 1-(2-Methylphenyl)propin **49** zu **50** mit den Katalysatoren [1 mol%] $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ **34** (schwarz) und $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{ImN})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2\}$ **40** (blau) bei Raumtemperatur und 350 mbar.

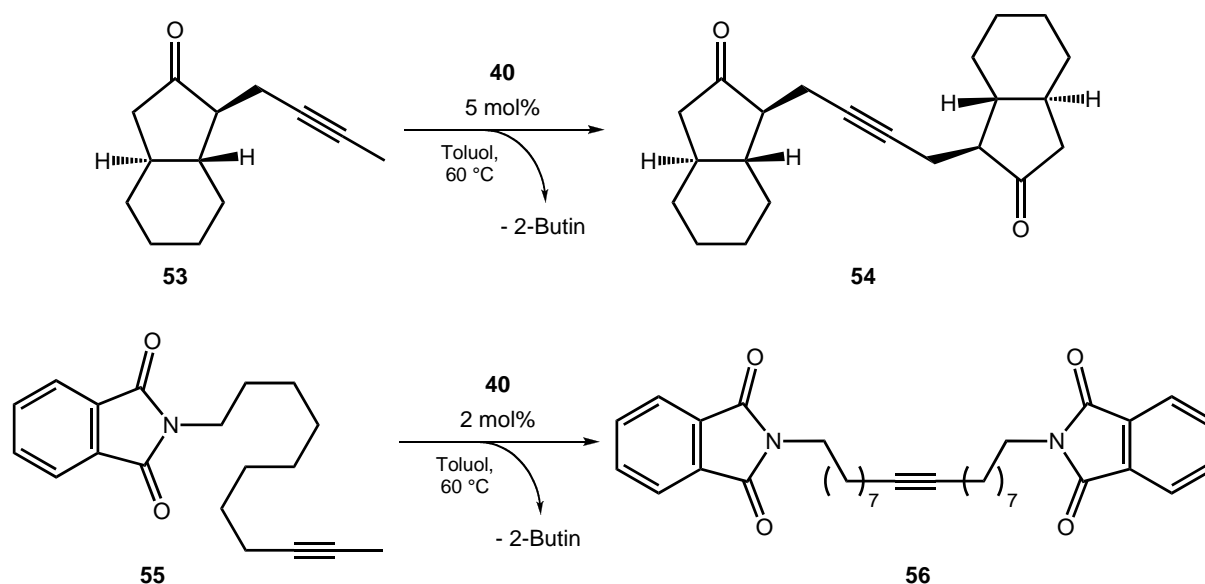
Es muss aber betont werden, dass der Katalysator **34** nach zwei Stunden zufrieden stellende Ausbeuten von Bis(2-methylphenyl)acetylen **50** ergibt, wenn die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht wird. Die entsprechende Umsetzung mit dem Imido-Komplex **40** verläuft bei dieser Temperatur ebenfalls deutlich schneller und ein quantitativer Umsatz wird innerhalb von 30 Minuten erreicht. Diese Studien belegen eindrucksvoll die im Vergleich zu **34** erhöhte katalytische Aktivität des Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplexes **40**, die auch auf der Basis von DFT-Rechnungen ersichtlich ist.

Im Hinblick auf eine detaillierte Untersuchung des Katalysators **40** bezüglich der Verträglichkeit verschiedener funktioneller Gruppen wurden im Rahmen dieser Dissertation in Kooperation mit dem Lehrstuhl von Professor Dr. A. Fürstner verschiedene funktionalisierte Alkine getestet. Mit 2-(Prop-1-ynyl)anisol **51** wurde ein etherfunktionalisiertes Alkin in der Metathese mit **40** verwendet (Schema 38). Bei der Umsetzung zeigte sich, dass aufgrund der Methoxy-Funktion in *ortho*-Stellung höhere Reaktionstemperaturen erforderlich sind, um zu quantitativen Ausbeuten des dimeren Acetylens **52** zu kommen.



Schema 38: Homodimerisierung von 2-Anisolpropin **51** mit Katalysator **40** bei 60 °C.

Der Katalysator **40** wurde darüber hinaus in Homodimerisierungsreaktionen von Ketonen getestet. Bei der Umsetzung des enantiomeren reinen Alkins **53** bei 60 °C konnte das entsprechende Metatheseprodukt **54** innerhalb von einer Stunde in 78 % isolierter Ausbeute in Form eines weissen Feststoffes erhalten werden (Schema 39).

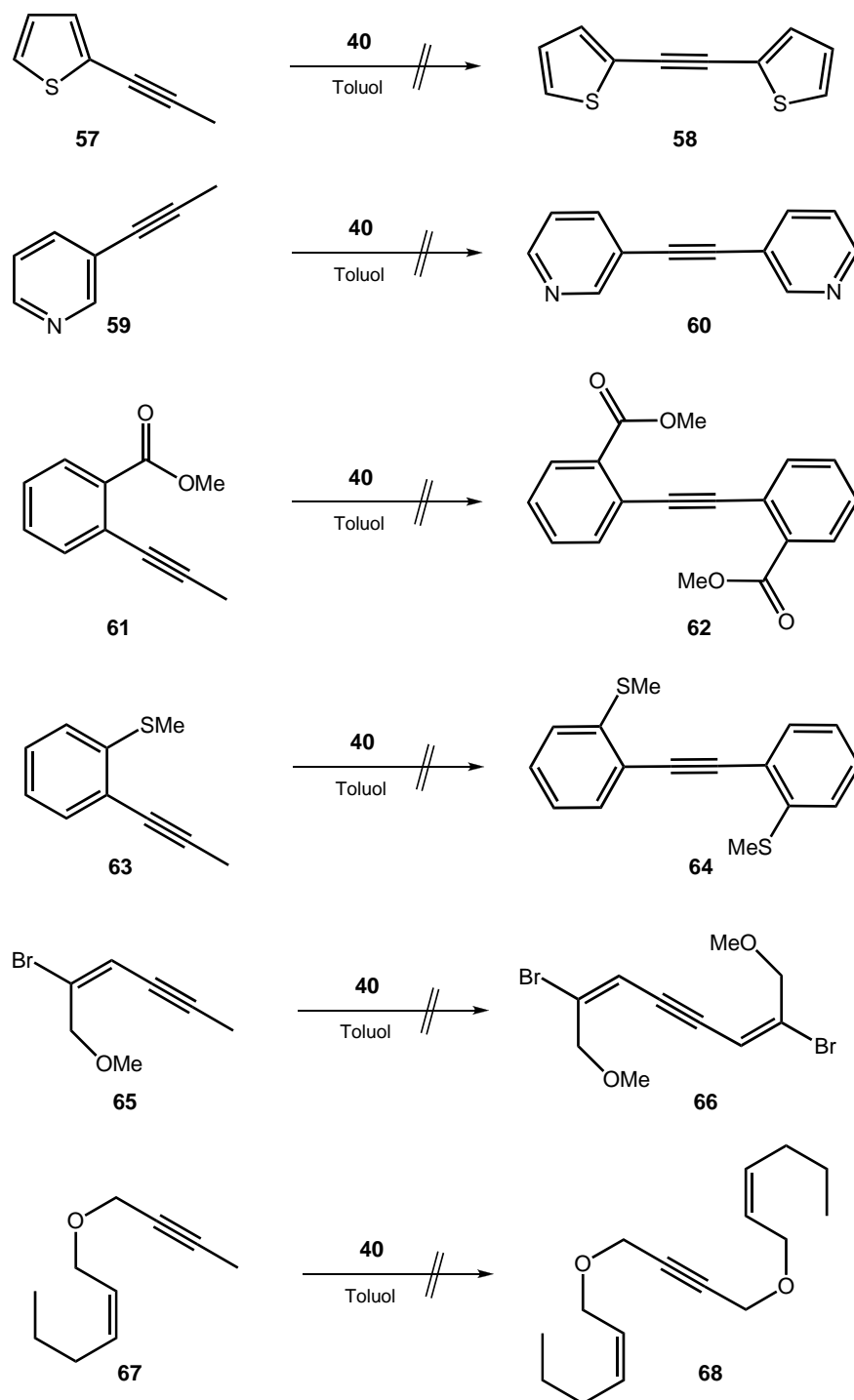


Schema 39. Homodimerisierung von *S,S*-Bicyclononan-8-on-7-(2-buten-1-yn-1-yl) **53** zu **54** und des Amids **55** mit Katalysator **40**.

Eine erfolgreiche Alkin-Kreuzmetathese konnte auch mit dem Amid **55** durchgeführt werden. Dieses alkinylierte Phthalimid erfordert eine Reaktionstemperatur von 60 °C um zu akzeptablen Ausbeuten des Metatheseproduktes zu erhalten. Bei 80 °C verläuft diese Katalyse nochmals deutlich effektiver, wobei das Alkin **56** in sehr guten Ausbeuten isoliert werden konnte.

Neben diesen Oxofunktionen wurde die Verträglichkeit von Thiophen- und Pyridin-Gruppen untersucht. Die eingesetzten Substrate **57** und **59** sind im Schema 40 abgebildet. Bei diesen Reaktionen konnte die Homodimerisierung nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde per GC-MS jeweils nur das Monometatheseprodukt $X\equiv CMe_3$ in geringen Anteilen detektiert. Dieses Neopentylidinderivat entsteht bei einem erfolgten Austausch der Alkineinheiten, wonach die katalytische Aktivität des Komplexes **40** augenscheinlich erlischt. Der Grund für diese Katalysatordeaktivierung liegt vermutlich in der Koordination der basischen Atomgruppen an das Wolframatom, wovon im Falle fluorierter Systeme des *Schrock*-Typs auch Addukte bekannt sind. Diese zusätzliche Koordination erniedrigt die Elektrophilie des Metallzentrums so weit, dass die zwischenzeitlich auftretenden Metallacyclobutadienkomplexe zu sehr stabilisiert werden und keine weitere Reaktion eingehen. Die Tatsache, dass Wolframkatalysatoren diese funktionellen Gruppen nicht

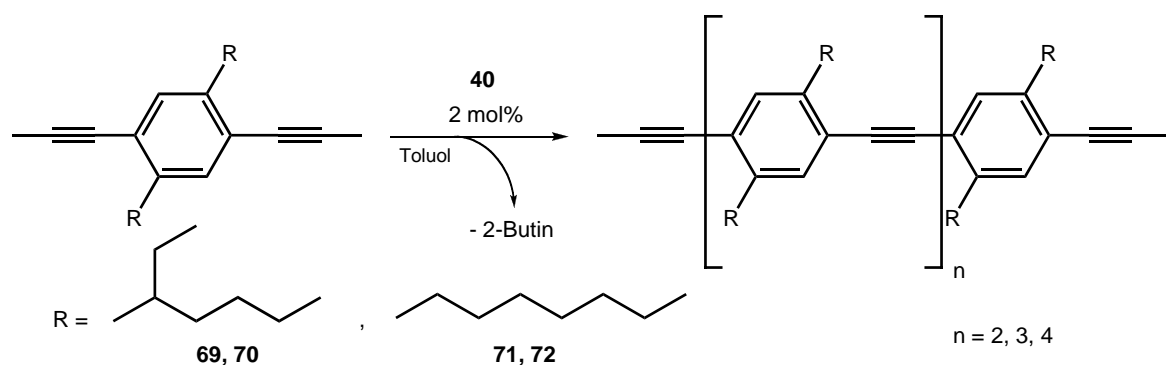
tolerieren, ist auch von **34** bekannt [76d]. Darüber hinaus wurden die in Schema 40 dargestellten Substrate einer Homodimerisierungsreaktion unterworfen. Bei den Verbindungen **61**, **63**, **65** und **67** konnte die Bildung der entsprechenden Metathese-Produkte nicht beobachtet werden.



Schema 40. Versuchte Homodimerisierungen der Substrate **57**, **59**, **61**, **63**, **65** und **67**.

2.3.2 Acyclische-Diin-Metathese-Polymerisation

Im einleitenden Teil dieser Dissertation wurde die Acyclische-Diin-Metathese-Polymerisation (ADIMET) vorgestellt, bei der Diine zu langkettigen Polyalkine metathetisiert werden können. Handelt es sich um *para*-substituierte Benzolderivate können Poly(*p*-phenylenethynylene) (PPE) aufgebaut werden. Aufgrund der faszinierenden fluoreszierenden Eigenschaften der PPEs wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit erste Testreaktionen auf diesem Gebiet der Alkinmetathese durchgeführt. Basierend auf der erfolgreichen Homodimerisierung des *o*-Tolylpropins **49**, in dem in *ortho*-Stellung zum Propin eine Alkyleinheit die C-C-Dreifachbindung sterisch abschirmt, wurde die ADIMET-Reaktion zweier dialkylierter Dipropinarene mit Katalysator **40** untersucht (Schema 41).



Schema 41. ADIMET-Reaktionen mit den dialkylierten Dipropinarenen **59** und **60**.

Bei der Umsetzung des 2,5-Di(2'-ethylhexyl)-1,4-di-propinylbenzol **69** mit zwei Molprozent Katalysator in Toluol wurde innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur die Bildung einer fluoreszierenden Reaktionslösung beobachtet. Das erhaltene gelbe Öl **70** besteht aus drei Fraktionen, deren Auftrennung nicht möglich war. Die massenspektroskopischen Daten zeigen, dass neben dem Trimeren ($n = 2$) und Tetrameren ($n = 3$) das Pentamer ($n = 4$) als Produkt erhalten werden. Das Chromatogramm einer Gelpermeationschromatographie (GPC) zeigt ebenfalls drei Oligomere, deren exakte Bestimmung aufgrund zu kleiner molekularer Massen nicht möglich war (Abbildung 35). Die Kombination mit den MS-Daten legt nahe, dass die im GPC detektierten Fraktionen aus drei bis fünf Monomereinheiten bestehen. Bei einem Elutionsvolumen von 16,02 – 16,55 ml erscheint demnach die Resonanz des Pentamers als kleinste Fraktion. Die Resonanzen bei 16,55 – 17,00 ml bzw. bei 17,00 – 17,92 ml sind dem Tetramer bzw. Trimer zuzuordnen. Das Oligomeregemisch **70** besteht demzufolge zu 70 % aus dem Trimer, die größeren Fragmente nehmen mit 22 % und 7 % einen weitaus kleineren Anteil ein. Bei der mit Komplex **40** katalysierten ADIMET-Reaktion von **69** wird bei Raumtemperatur folglich eine sehr selektive Bildung des trimeren PPEs erreicht. Diese

Beobachtung ist mit Hinblick auf eine effiziente Entwicklung von PPEs, welche in der OLED-Technik eingesetzt werden sollen, durchaus von Vorteil, da kürzere PPEs aufgrund ihrer besseren Löslichkeit meist besser verarbeitet werden können als hochpolymere PPEs.

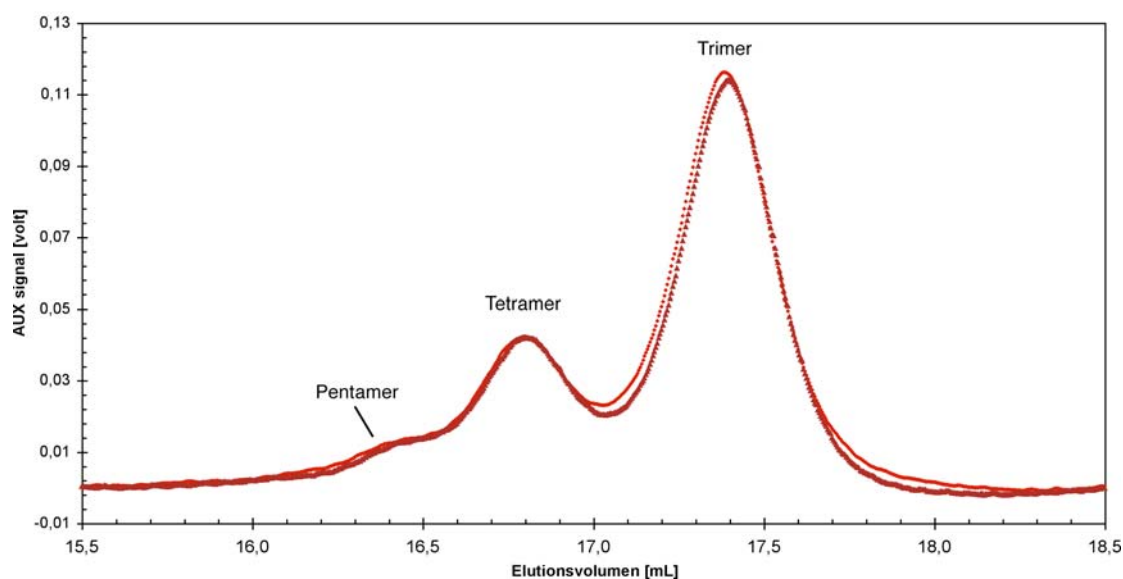


Abbildung 35. GP-Chromatogramm von zwei Messreihen (orange und rot) des Oligomeren-Gemisches **70**.

In einer analogen Versuchsdurchführung wurde das 2,5-Dioctyl-1,4-dipropinylbenzol **71** mit dem Wolfram-Alkyldinkomplex **40** umgesetzt (Schema 41). Bei dieser Reaktion konnte, ebenfalls innerhalb von zwei Stunden, ein intensiv fluoreszierendes Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden. Der Austausch der verzweigten 2-Ethylhexyl-Reste durch *n*-Octyl-Gruppen führt zu einer schwerlöslichen Verbindung **72**. Die analytischen Daten des gelben Feststoffes implizieren, dass **72** in Form eines Gemisches aus Trimer, Tetramer und Pentamer vorliegt.

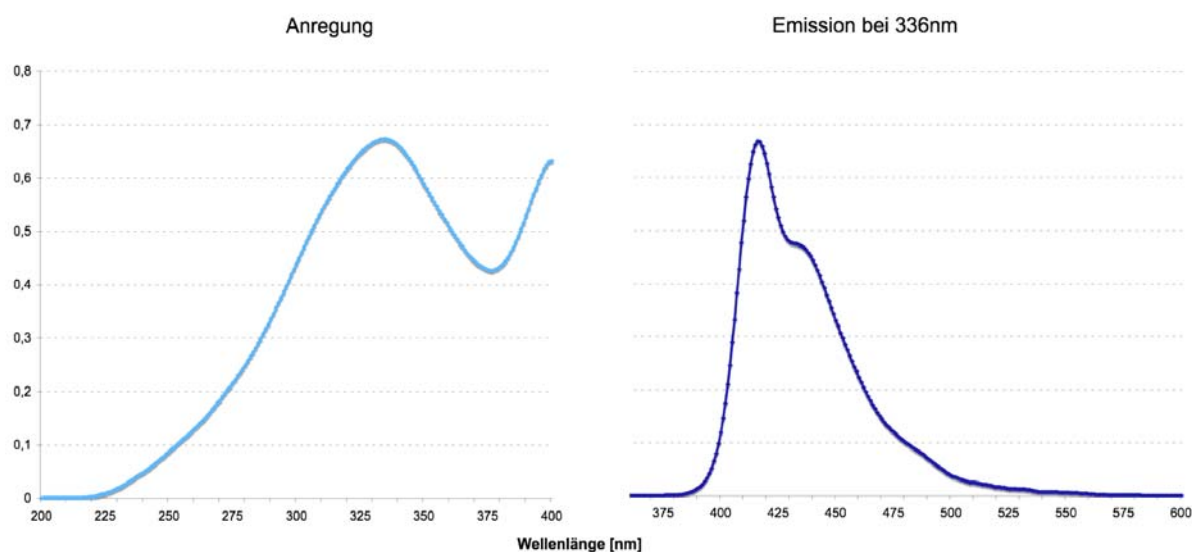


Abbildung 36. Fluoreszenz-Spektren von **72**. links: Anregungs-Spektrum; rechts: Emissions-Spektrum bei 336 nm.

In Abbildung 36 sind die Fluoreszenz-Spektren von **72** dargestellt, die verdeutlichen, dass das Oligomeren-Gemisch bei einer Wellenlänge von 336 nm ihr Absorptionsmaximum besitzt. Das resultierende Emissions-Spektrum zeigt eine intensive Emissionsbande bei 416 nm mit einer Schulter bei ca. 430 nm. Die Halbwertsbreite von 43 nm ist für eine technische Anwendung in OLEDs zu groß, die jedoch bei einer möglichen Isolierung von einem Oligomer schärfer werden könnte.

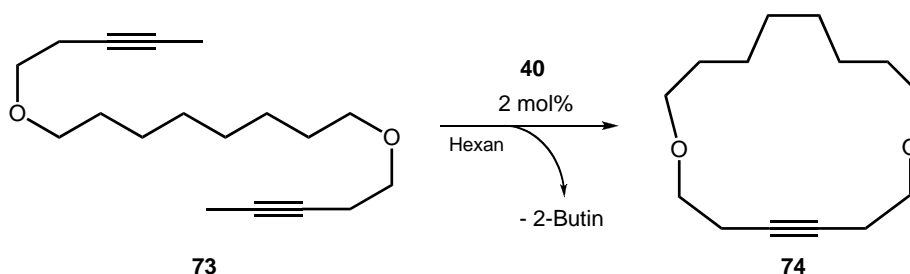
Diese ersten Testreaktionen zeigen allerdings, dass der Imidazolin-2-iminato-Alkylidinkomplex **40** ADIMET-Reaktionen von dialkylierten Dipropinarenen sehr effektiv katalysiert und zu einer selektiven Bildung von niedermolekularen Oligomeren führt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen, wie die Katalysatorkonzentration oder Reaktionszeit, kann die gezielte Synthese eines PPEs mittels Alkinmetathese auf effektiver Weise erfolgen.

2.3.3 Ringschluss-Alkinmetathese

Im einleitenden Teil dieser Dissertation wurde die Ringschluss-Alkinmetathese (RCAM) vorgestellt. Aufgrund ihres enormen Anwendungspotentials, speziell in der Naturstoffsynthese, nimmt sie eine zentrale Rolle innerhalb der Alkinmetathese ein. Insbesondere die Tatsache, dass auf der Basis einer RCAM in Kombination mit einer selektiven Reduktion der C-C-Dreifachbindung eine gezielte Synthese von (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren möglich ist, verschafft ihr einen erheblichen Vorteil gegenüber der Ringschlussmetathese von Alkenen. Im Vergleich zu den beschriebenen Metathesereaktionen in den Kapiteln 2.3.1 und 2.3.2 erfordert die RCAM hochverdünnte Reaktionslösungen, denn bei zu großen Konzentrationen sind intermolekulare C-C-Knüpfungsreaktionen begünstigt, die zu unerwünschter Oligomer- bzw. Polymerbildung führen. Basierend auf diesen Überlegungen wurden im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit RCAM Reaktionen mit dem Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplex **40** durchgeführt. Die Untersuchungen bezüglich des Einsatzes von **40** auf diesem Gebiet der Alkinmetathese erfolgten zunächst anhand von Modellsystemen, die im Folgenden genauer erläutert werden.

2.3.3.1 RCAM mit Modellsubstraten

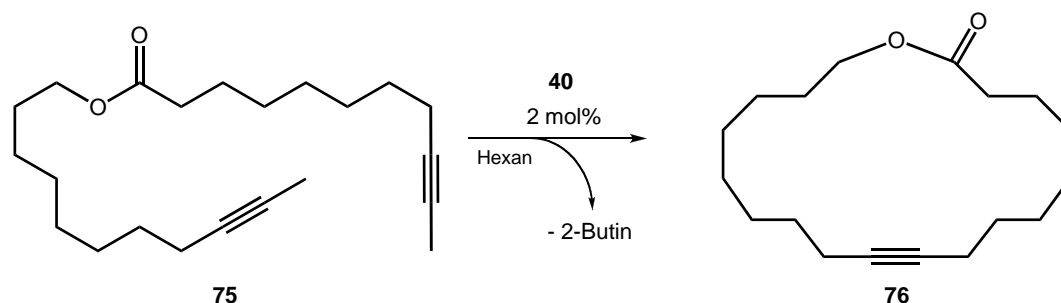
Gestützt auf den Erkenntnissen aus den Homodimerisierungsreaktionen (2.3.1) wurde die Cyclisierung eines Ether-funktionalisierten Diins angestrebt. Hierfür wurde mittels Williams-Veretherung [124] aus 1,8-Dibromoctan und 3-Penti-1-ol das Modellsubstrat **73** dargestellt. Ausgehend von **63** würde eine erfolgreiche Cyclisierung zu einem 16-gliedrigen Cycloalkin führen. Die Umsetzung des 6,15-Dioxaecosa-2,18-diin **73** erfolgte in einer 4,5 mM Hexanlösung bei Raumtemperatur mit einer Katalysatorkonzentration von zwei Molprozent (Schema 42). In Analogie zu den bereits vorgestellten Katalysen wurde die RCAM bei einem verminderten Druck (350 mbar) durchgeführt, wodurch das entstehende 2-Butin kontinuierlich aus der Reaktionslösung entfernt wurde. Der Ringschluss zum 5,14-Dioxacyclohexadecin **74** wurde innerhalb von zwei Stunden erreicht, und nach Filtration über Aluminiumoxid wurde das cyclische Alkin mit 95 % Ausbeute in Form eines farblosen Sirups erhalten. Die Filtration ist notwendig, da das Entfernen des Lösungsmittels ohne vorherige Zerstörung des Katalysators zu einem weissen Feststoff führt, der gemäß GC-MS-Analyse oligomere Produkte enthält. Da **40** bei Raumtemperatur katalytisch aktiv ist, nimmt beim Einengen der Lösung die Ausbeute an **74** aufgrund der erwähnten intermolekularen Reaktionen deutlich ab, zugunsten der Bildung von höheren Oligomeren.



Schema 42. RCAM des 6,15-Dioxaecosa-2,18-diin **73** zum 16-gliedrigen Cycloalkin **74**.

Der Ringschluss kann anhand der NMR-Spektroskopie gut verfolgt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich eine erfolgreiche Metathese insbesondere im Verschwinden des charakteristischen Triplets der terminalen Methylgruppen von **73**. Zudem erfährt die Resonanz der CH_2 -Gruppen an der C-C-Dreifachbindung eine Hochfeldverschiebung, die bei $\delta = 2,27$ ppm in Form eines pseudo-Triplets ($^5J_{\text{HH}}$ -Fernkopplung) erscheint. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird bei 79,0 ppm nur eine Resonanz der identischen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome detektiert. Der Ringschluss zum 16-gliedrigen Cycloalkin wird durch die Daten einer hochaufgelösten Massenspektroskopie und einer GC-MS-Analyse belegt.

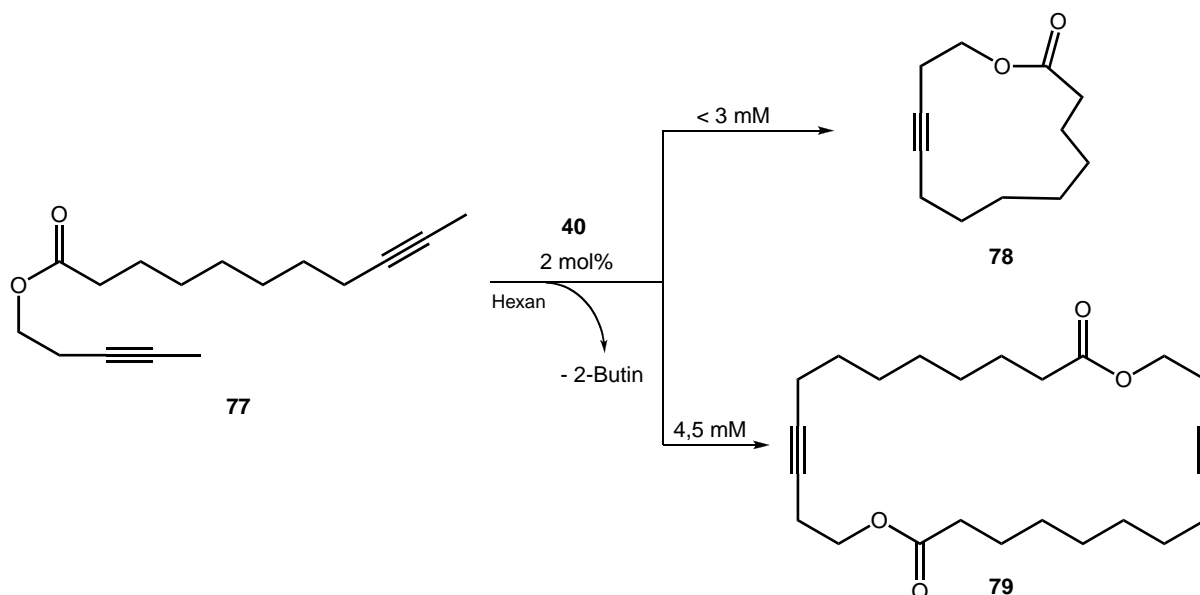
Da in biologisch relevanten Naturstoffen häufig Esterfunktionen vorhanden sind, wurde Komplex **40** in verschiedenen RCAM-Reaktionen mit dialkinylierten Estern getestet. Die in Schema 43 abgebildete Cyclisierung des Diins **75** erfolgte in analoger Weise zu **74**.



Schema 43. RCAM des dialkinylierten Esters **75** zum 19-gliedrigen Alkin **76**.

Der resultierende 19-gliedrige Ring **76** konnte in Form eines farblosen Öls in guten Ausbeuten erhalten werden. Das ^1H -NMR-Spektrum des Cycloalkins **76** zeigt bei 2,18 ppm ein breites Signal der vier Protonen in Nachbarstellung zur C-C-Dreifachbindungen, die aufgrund der unterschiedlichen Methylengruppen nicht aufgelöst erscheinen. Analog erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Singulets für die beiden an der C-C-Dreifachbindung beteiligten Kohlenstoffatome.

Im Gegensatz zu dieser RCAM Reaktion, zeigte sich bei der Cyclisierung des, im Vergleich zu **75**, verkürzten Esters **77** ein stärkerer Konzentrationseinfluss. Die Anwendung der analogen Reaktionsbedingungen zu **76** (4,5 mM) führte zu einer selektiven Bildung des dimeren Cycloalkins **79** (Schema 44). Von dem erhaltenen weissen Feststoff **79** konnten aus einer gesättigten CHCl_3 -Lösung farblose Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.



Schema 44. RCAM des Diins **77** zu den Cycloalkinen **78** bzw. **79** in Abhängigkeit der Verdünnung.

Aufgrund einer Fehlordnung in der Molekülstruktur, kann die resultierende Struktur von **79** (Abbildung 37) nur als Verbindungsnachweis herangezogen werden, jedoch nicht weiter diskutiert werden. Wie in Schema 44 angedeutet ist, erfordert die Cyclisierung des Esters **77** eine höhere Verdünnung der Reaktionslösung, um den monomeren Zyklus zu erhalten. Verschiedene Studien zeigten, dass erst bei einer 3 mM Konzentration das Cycloalkin **78** gebildet wird. Eine stereoselektive Hydrierung der C-C-Dreifachbindung des Makrolids **78** führt im Falle einer *Z*-Konfiguration der Doppelbindung zum *Yuzu-Lacton*, einem makrocyclischen Moschus-Duftstoff [70].

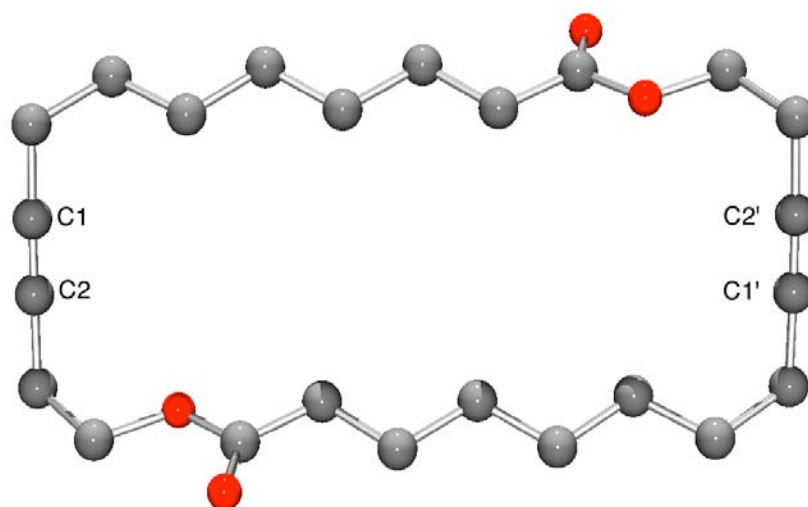
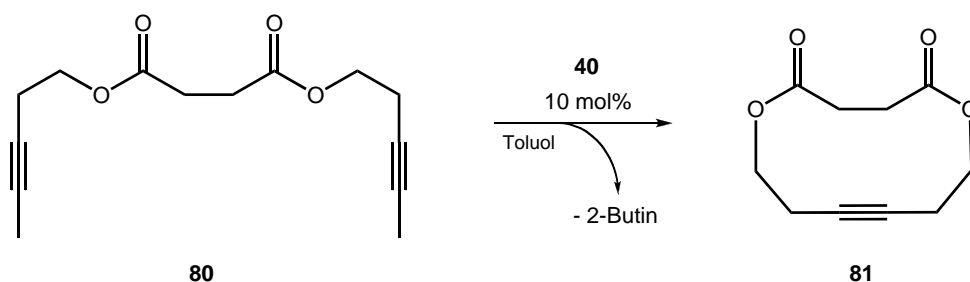


Abbildung 37. POV-Ray-Darstellung der fehlgeordneten Molekülstruktur von **79**.

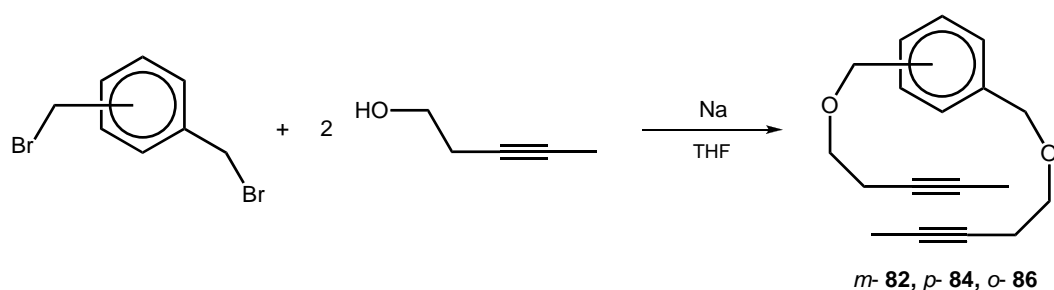
Neben den vorgestellten Ester-funktionalisierten Diinen, wurde die RCAM mit Komplex **40** am Diester **80** untersucht. Das 12-gliedrige Cycloalkin **81** konnte bei einer Katalysatorkonzentration von zehn Molprozent bei 25 °C in sehr guten Ausbeuten (84 %, 98 % brsm) erhalten werden. Allerdings bildete sich während dieser Reaktion auch das nicht cyclisierte Dimer in geringen Anteilen (5 %). Diese unerwünschte Nebenreaktion könnte in Zukunft durch eine höhere Verdünnung der Reaktionslösung umgangen werden.



Schema 45. RCAM des Diesters **80** zum 12-gliedrigen Cycloalkin **81**.

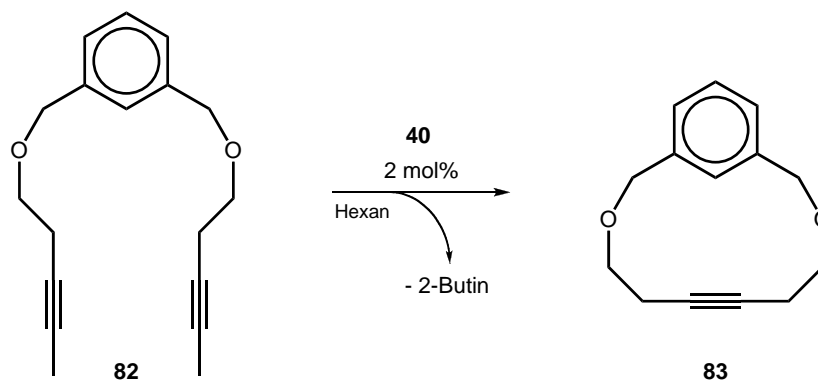
2.3.3.2 Cyclophansynthese mittels RCAM

Gestützt auf den erfolgreichen Cyclisierungsreaktionen der Modellsubstrate **73-81** wurde im Rahmen dieser Dissertation die Synthese von verschiedenen Cyclophanen [125] untersucht. Im Vordergrund dieser Studien stand, den Einfluss des Substitutionsmusters der Substrate bei RCAM-Reaktionen auf die Bildung der jeweiligen Cycloalkine zu verstehen. Die entsprechenden Diine wurden in einer Williamson-Veretherung aus 3-Pentin-1-ol und den jeweiligen Dibromxylolen dargestellt (Schema 46). Eine erfolgreiche Ringschluss-metathese dieser *meta*- (**82**), *para*- (**84**) und *ortho*- (**86**) substituierten Diine würde zu Cyclophanen mit Ringgrößen von 13, 14 bzw. 12 führen.



Schema 46. Darstellung der Diene **82**, **84** und **86** in einer Williams-Veretherung der Dibromxylole mit 3-Pentin-1-ol.

Die in Schema 47 dargestellte RCAM des *meta*-substituierten Diins **82** erfolgte in einer analogen Reaktionsführung zu den oben vorgestellten Cyclisierungen. In einer 4,5 mM Hexanlösung wurde bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden das Cyclisierungsprodukt **83** in Form eines weissen kristallinen Feststoffes in 93 % Ausbeute erhalten. Die Abtrennung des Katalysators **40** (2 mol%) erfolgte wiederum durch Filtration der Reaktionslösung über Aluminiumoxid.



Schema 47. RCAM des *meta*-substituierten Diin **82** mit Katalysator **40** bei Raumtemperatur.

Im ^1H -NMR-Spektrum wirkt sich die Bildung des 13-gliedrigen Ringes in Form einer charakteristischen Resonanz des arylischen Protons in 2-Position aus. Das Singulett erscheint bei $\delta = 8,30$ ppm um mehr als ein ppm in Richtung tieferes Feld verschoben. Diese bemerkenswerte Verschiebung lässt sich durch die Orientierung des Wasserstoffatoms erklären. Aufgrund der Nähe zur C-C-Dreifachbindung ragt dieses Proton in den Raum des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Anisotropiekegels, der eine Entschirmung hervorruft, und absorbiert folglich bei tiefem Feld. Farblose Einkristalle von **83** konnten aus einer auf 4°C gekühlten Hexanlösung erhalten werden, wovon einer erfolgreich einer Röntgenbeugungsanalyse unterzogen wurde. Die resultierende Molekülstruktur des Cyclophans ist in Abbildung 38 dargestellt, die die Bildung eines ungespannten 13-gliedrigen Ringes belegt. Der Abstand des Wasserstoffatoms H7 zu den Kohlenstoffatomen C1 und C2 der C-C-Dreifachbindung beträgt $3,020\text{ \AA}$ und bestätigt den entschirmenden Einfluss der Mehrfachbindung auf H7 im ^1H -NMR-Spektrum. Die Winkel entlang der C1-C2-Achse sind mit $\text{C1-C2-C3} = 178,1(4)^\circ$ und $\text{C2-C1-C12} = 177,9(4)^\circ$ annähernd linear. Die Existenz der Dreifachbindung resultiert zudem in einer mit $1,189(5)\text{ \AA}$ kurzer Bindungslänge zwischen C1 und C2 und liegt im erwarteten Bereich einer C-C-Dreifachbindung.

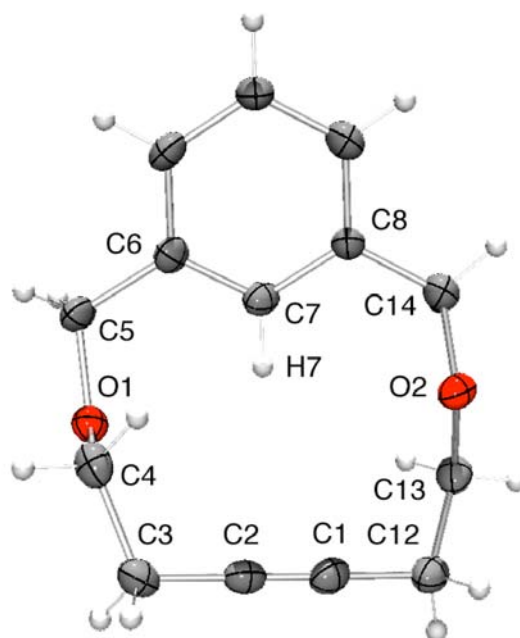
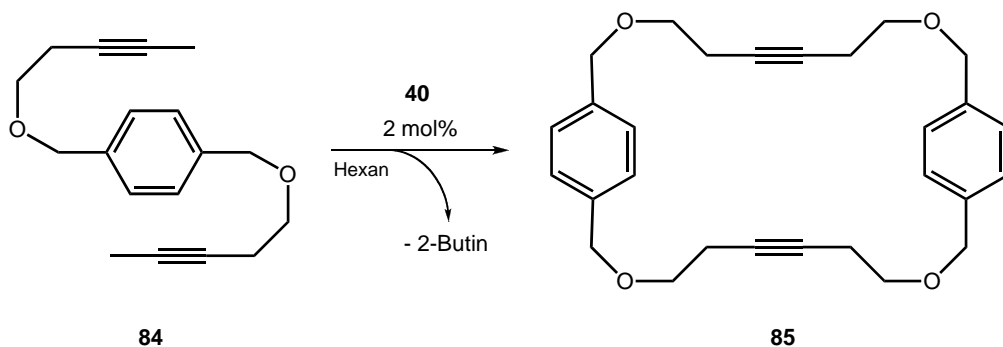


Abbildung 38. POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **83**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und – Winkel [$^\circ$]: C1-C2 $1,189(5)$; C1-C2-C3 $178,1(4)$, C2-C1-C12 $177,9(4)$.

Das *para*-substituierte Substrat **84** wurde in einer, im Vergleich zum *meta*-substituierten Reagenz, identischen Reaktion mit Komplex **40** umgesetzt (Schema 47). Während dieser RCAM wurde die Bildung eines weissen Niederschlages in der Hexanlösung beobachtet. Die analytischen Daten des weissen Feststoffes zeigten die Cyclisierung des Diins **84** an, da im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanz der terminalen Methylgruppen nicht erscheint.



Schema 48. RCAM des *para*-substituierten Diin **84** mit Katalysator **40** bei Raumtemperatur.

In Analogie zu **83** ist im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Signal der Kohlenstoffatome der C-C-Dreifachbindung bei $\delta = 78,2$ ppm zu detektieren. Durch Kühlen einer gesättigten CHCl_3 -Lösung des weissen Feststoffes konnten farblose Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Die erhaltene Molekülstruktur zeigt einen hoch symmetrischen 28-gliedrigen Ring **85**, der ein kristallographisches Inversionszentrum aufweist (Abbildung 39). Die RCAM des *para*-substituierten Diins **84** erfolgt ausschließlich zum dimeren Cyclophan **85**, das in 68 % isolierter Ausbeute erhalten wird. Wie aus den Abbildungen der Molekülstruktur von **85** ersichtlich ist, sind sowohl die Benzolringe als auch C-C-Dreifachbindungen co-planar angeordnet. Die C1-C2-Bindungslänge beträgt $1,188(5)$ Å und ist mit der entsprechenden Bindung in **83** fast identisch. Ebenso sind die Winkel entlang der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse annähernd linear [$\text{C1-C2-C3 } 177,9(4)^\circ$, $\text{C2-C1-C12 } 177,2(4)^\circ$]. Die Tatsache, dass bei dieser RCAM die Bildung eines monomeren Ringes nicht beobachtet wird, deckt sich mit berichteten Ergebnissen. Bei der Cyclisierung von xyloolverbrückten Bis(oxyphenylpropinen) konnte im Falle des *para*-substituierten Diin ebenfalls kein 14-gliedriger Ring detektiert werden [126].

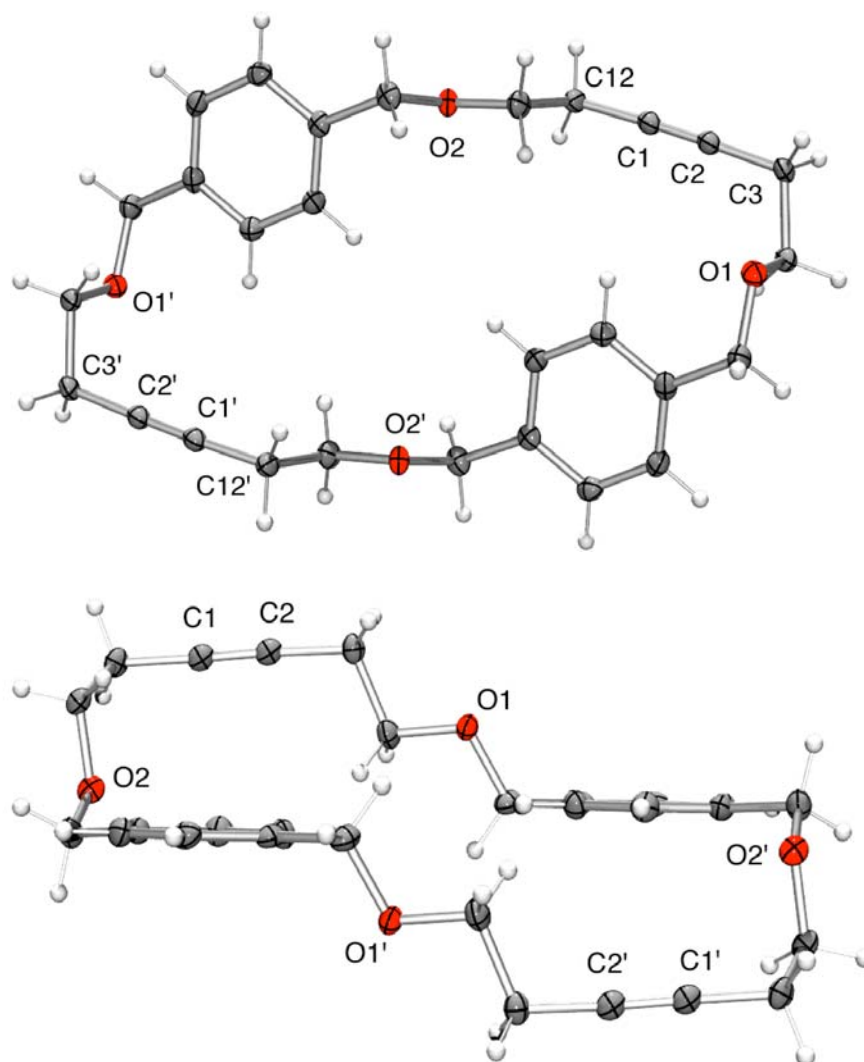
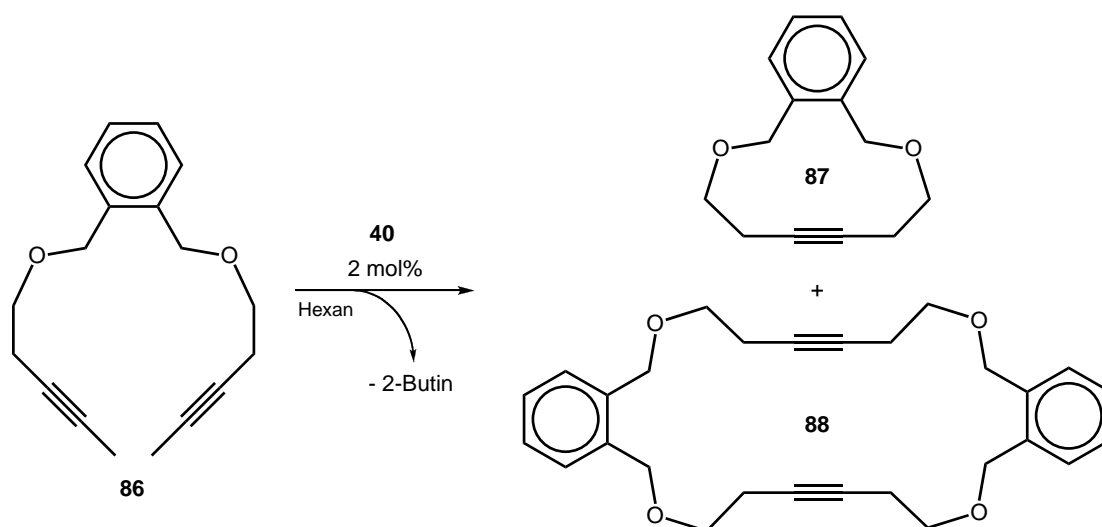


Abbildung 39. POV-Ray-Darstellungen der Molekülstruktur von **85**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und – Winkel [$^\circ$]: C1-C2 1,188(5); C1-C2-C3 177,9(4), C2-C1-C12 177,2(4).

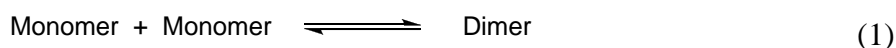
Im Gegensatz zu den selektiv verlaufenden RCAM Reaktionen von **82** und **84**, führt die Verwendung des *ortho*-substituierten Diins **86** in einer 4,5 mM Hexanlösung zu einem Gemisch aus einem monomeren Cyclophan **87** und dem entsprechenden dimeren Ring **88** (Schema 49).



Schema 49. RCAM des *ortho*-substituierten Diin **86** mit Katalysator **40** bei Raumtemperatur führt zu einem Gemisch aus monomeren Ring **87** und dem Cyclophan **88**.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse des erhaltenen Produktgemisches zeigt, dass die Cyclophane **87** und **88** in einem Verhältnis von 24:76 vorliegen. Die Trennung der beiden Isomere gelang durch fraktionierte Kristallisation, wobei der 12-gliedrige Ring **87** in Form farbloser Kristalle aus einer Hexanlösung erhalten werden konnte. Die farblosen Nadeln wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen, die aber aufgrund einer Modulation eines der beiden Zwillingsmoleküle zu einer ungeordneten Struktur führte. Dennoch bestätigt das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse neben den Resultaten einer massenspektroskopischen Untersuchung die Bildung des Cyclophans **87**. Die Existenz des dimeren Ringes **88** konnte ebenfalls massenspektroskopisch belegt werden.

Aufgrund der erstaunlichen Selektivitätsunterschiede der beschriebenen RCAM Reaktionen, wurden im Rahmen dieser Dissertation verschiedene DFT-Rechnungen durchgeführt, die die verwirrenden Ergebnisse besser verstehen lassen sollen. Basierend auf den Strukturen der erhaltenen Cyclophane wurden die globalen Minima aller möglichen Ringsysteme (Monomer und Dimer), die aus den Diinen **82**, **84** und **86** gebildet werden können, in der Gasphase berechnet. Dies gelang anhand einer erweiterten Konformationsanalyse, die mittels Kraftfeldanalyse (MMFF94) [127] und Monte Carlo torsional sampling, das im Programm Macromodel 9.5 implementiert ist [128], durchgeführt wurde. Die erhaltenen Energieminima wurden zusätzlich auf der Basis der B3LYP Hybridfunktion [6-311G(d,p)] verfeinert [129]. Da der Wolfram-Alkylidinkomplex **40** bei Raumtemperatur katalytisch aktiv ist, wurde angenommen, dass die jeweiligen Monomere mit ihren Dimeren in einem Gleichgewicht vorliegen können (Gleichung 1).



Die Verhältnisse der Isomere begründen sich folglich in den damit verbundenen Werten der freien Gibbs-Energien (ΔG°). Basierend auf folgenden mathematischen Operationen, lassen sich während eines thermodynamischen Gleichgewichtes die Monomeranteile von *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomer im Vergleich zu ihren Dimeren berechnen. Die Werte für ΔG wurden aus der statistischen Thermodynamik erhalten, die im Gaussian03 Basissatz implementiert ist. Die Gleichgewichtskonstante K berechnet sich aus der van't Hoff Beziehung zwischen der Änderung der Gibb'schen freien Energie und der Gleichgewichtskonstanten K , wonach

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

in Beziehung steht, wobei R die Allgemeinen Gaskonstanten und T die Temperatur in Kelvin ist. Auflösen nach K führt zur folgende Beziehung

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right). \quad (3)$$

K_c ist per Definition das Verhältnis der Konzentrationen der Produkte und Edukte im Gleichgewichtszustand und mit der Annahme



folgt

$$K_c = \frac{c(d)}{c(m)^2}. \quad (5)$$

Besitzen die Konzentrationen die Einheit $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und Ersetzen K_c durch K wird

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{c(d)}{c(m)^2} \quad (6)$$

erhalten. Das Monomer- (m) zu Dimer (d)-Verhältnis kann in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Monomers $c_0(m)$ mit folgender Beziehung beschrieben werden

$$c_0(m) = 2 \cdot c(d) + c(m). \quad (7)$$

Durch Auflösen der Gleichung (7) nach $c(d)$ und Einsetzen in Gleichung (6) führt nach Umstellen zu

$$c(m) = \frac{\sqrt{1 + 8 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) c_0(m)} - 1}{4 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (8)$$

Das Einsetzen dieser Gleichung für $c(m)$ in die Gleichung (7) ergibt für die Konzentration des Dimers $c(d)$

$$c(d) = \frac{c_0(m)}{2} - \frac{\sqrt{1 + 8 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) c_0(m)} - 1}{8 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (9)$$

Zuletzt wird der Anteil r_m der Monomerkonzentration $c(m)$ mit

$$r_m = \frac{c(m)}{c(m) + c(d)} \quad (10)$$

ausgedrückt, was eine Auftragung der Funktion $c_0(m)$ bei gegebenen ΔG , R und T erlaubt.

Die berechneten Werte für ΔG° und deren korrespondierenden Gleichgewichtskonstanten K_c sind in Tabelle 2 zusammen mit den experimentellen und theoretischen Monomer:Dimer-Verhältnisse zusammengefasst.

Isomere	ΔG° [kcal·mol ⁻¹]	$K_c = \frac{c(d)}{c(m)^2}$ [M ⁻¹]	berechnetes Verhältnis ($c_0 = 4,5$ mM)	experimentelles Verhältnis ($c_0 = 4,5$ mM)
<i>ortho</i> -	-2,78	$1,1 \cdot 10^2$	77:23	24:76
<i>meta</i> -	+4,00	$1,1 \cdot 10^{-3}$	100:0	100:0
<i>para</i> -	-9,66	$1,2 \cdot 10^7$	1:99	0:100

Tabelle 2: ΔG° - und K_c -Werte für die Reaktionen von Monomere + Monomer \rightarrow Dimer.

Die berechneten Werte stimmen mit den experimentell gefundenen Daten sehr gut überein. Im Falle des *meta*-substituierten Isomers liegt das Gleichgewicht mit 100:0 vollständig auf der Seite des Monomeres, wohingegen für das *para*-System fast ausschließlich das Dimer prognostiziert wird. Im Gegensatz hierzu ergibt sich für das *ortho*-System eine Verteilung zwischen Monomer:Dimer mit 77 : 23. Folglich sollten bei einer Konzentration von 4,5 mM sowohl das Monomer, als auch das Dimer vorhanden sein. Diese Berechnungen erlauben zudem eine Auftragung des molaren Anteils der Monomere gegenüber der Konzentration der Reaktionslösung. Das Diagramm in Abbildung 40 verdeutlicht, dass vor allem das *ortho*-System durch Konzentrationsveränderungen beeinflusst werden kann. Die *meta*- bzw. *para*-Systeme weisen im Gegensatz dazu in einem experimentell noch sinnvollen Konzentrationsbereich (10^{-4} – $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) kaum Veränderungen der Monomer:Dimer-Verhältnisse auf.

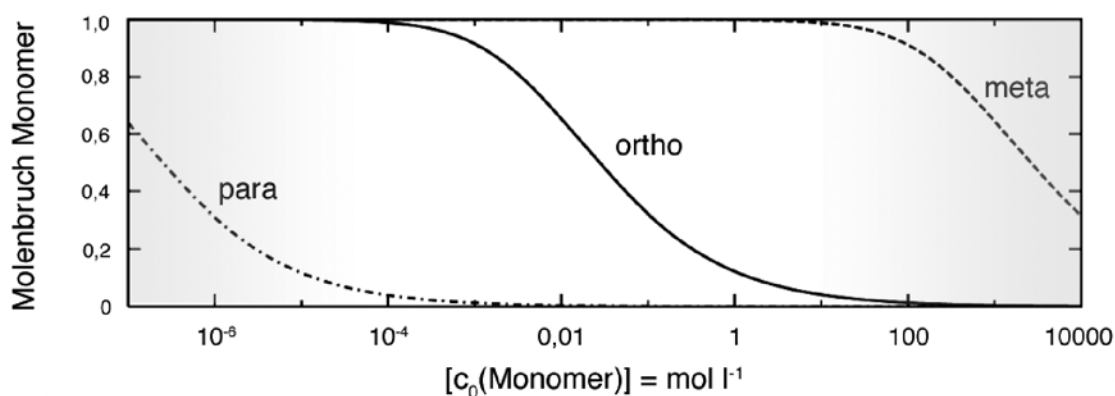


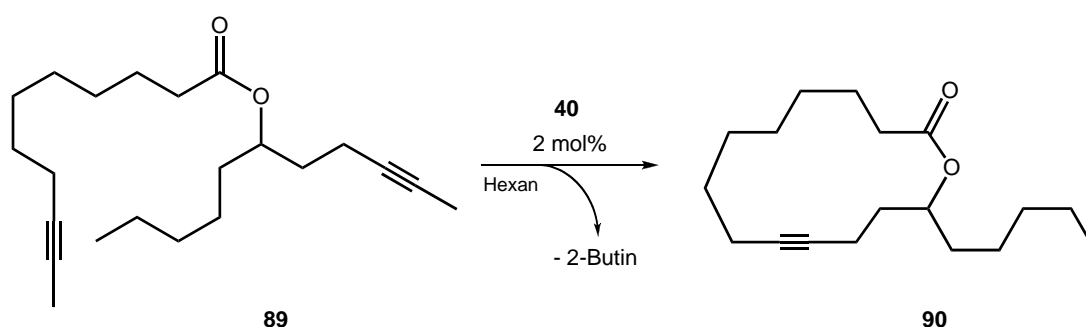
Abbildung 40. Molarer Anteil der monomeren Cyclophane über c_0 .

Diesen Berechnungen liegt allerdings zugrunde, dass ausschließlich die Monomer- und Dimer-Bildung berücksichtigt wird. Aufgrund einer möglichen Ausbildung höherer Oligomere, speziell bei hohen Konzentrationen, handelt es sich hierbei um eine stark vereinfachte Darstellung. Zudem dürfen kinetische Effekte nicht vernachlässigt werden, die aber vermutlich nur einen verschwindend kleinen Beitrag leisten.

Aufgrund der in diesem Abschnitt vorgestellten Resultate muss bei RCAM-Reaktionen die Konzentration der Reaktionslösung bewusst gewählt werden, da diese Komponente die Bildung der entsprechenden Cyclisierungsprodukte, in Abhängigkeit des vorhandenen Systems, zum Teil erheblich beeinflusst. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit der Einsatz des Wolfram-Alkylidinkomplexes **40** in RCAM-Reaktionen getestet, die für die Synthese von biologisch relevanten Molekülen Anwendung findet.

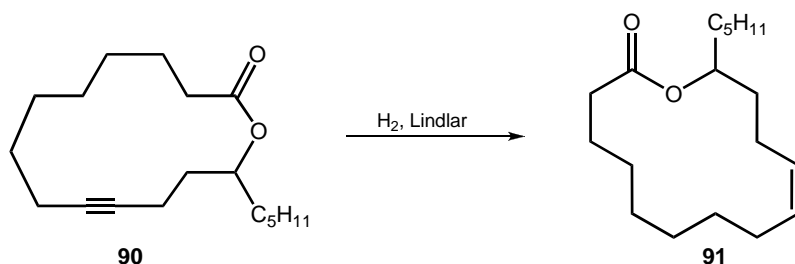
2.3.3.3 Anwendung der RCAM in biologisch relevanten Systeme

In Kooperation mit Professor Dr. S. Schulz vom Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig, wurde der Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkyldinkomplex **40** in der RCAM-Reaktion des esterfunktionalisierten Diins **89** untersucht. In einer ersten Testreaktion wurde die Cyclisierung zum Makrolid **90** bei Raumtemperatur in einer Hexanlösung (3,0 mM) durchgeführt (Schema 50). Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literatur bekannten Werten [130] überein und lassen auf eine erfolgreiche Ringschluss-Metathese schließen, die innerhalb von zwei Stunden erfolgte. Aufgrund der eingesetzten Stoffmengen, konnte das isolierte Produkt allerdings nicht umfassender charakterisiert werden.



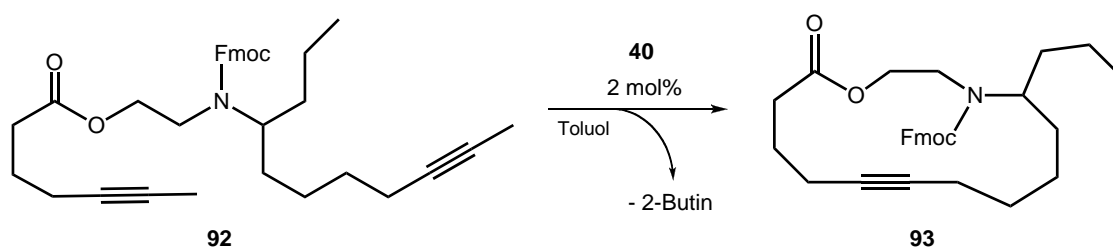
Schema 50. Synthese des Makrolids **90** durch RCAM des Diins **89** bei Raumtemperatur.

Im Vergleich zu der bekannten Reaktionsführung [130], bei der das Makrolid **90** in einer RCAM-Reaktion mit fünf Molprozent eines *Mortreux*-Katalysators nach 48 Stunden bei 140 °C erhalten werden konnte, zeigt sich der Imidazolin-2-iminato-Komplex **40** gegenüber dem *in situ* Katalysator in Hinblick auf die katalytische Aktivität überlegen. Das Cycloalkin **90** kann durch eine Lindlar-katalysierte selektive Hydrierung in das Z-Isomer **91** überführt werden (Schema 51). Das 14-gliedrige Cycloalken **91** ist eines von vier Hauptbestandteilen, die in den Duftstoffsekreten der männlichen *Heliconius cydno* und *Heliconius pachinus*, einer Schmetterlingsart auf Costa Rica, gefunden wurden [130].



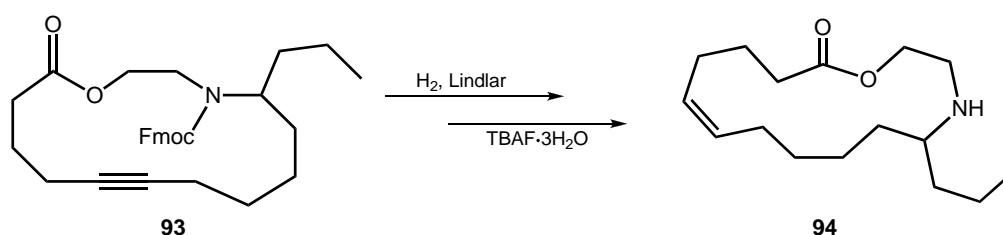
Schema 51. Lindlar-katalysierte selektive Hydrierung des Makrolids **90** zum Z-Isomer **91**.

Zusätzlich zu der Cyclisierung des Makrolids **90**, wurde im Rahmen der Zusammenarbeit mit Professor Dr. A. Fürstner die Ringschluss-Metathese eines homologen Azamakrolids untersucht. Das Diin **92** konnte in einer bei 25 °C durchgeführten Metathese in sehr guten Ausbeuten zum entsprechenden 15-gliedrigen Azamakrolid **93** cyclisiert werden (Schema 52). Dieses Fmoc-geschützte Amid (Fmoc = Fluorenylmethoxycarbonyl) wurde in Form eines farblosen Öls in 74 % isolierter Ausbeute erhalten.



Schema 52. Synthese des Makrolids **93** durch RCAM des Diins **92** bei Raumtemperatur.

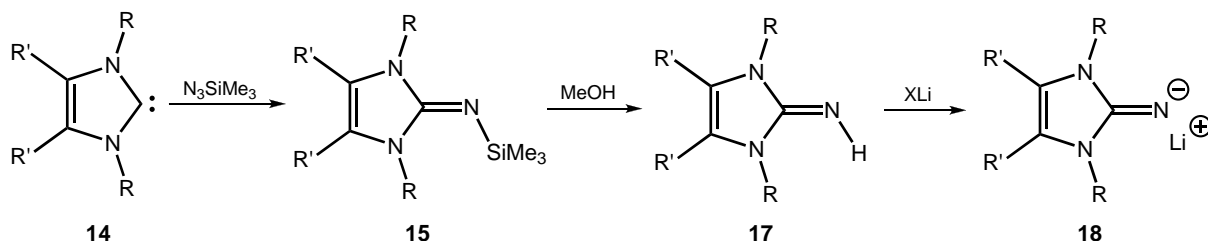
Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte bei verschiedenen Studien zu keiner Ausbeutesteigerung. Im Vergleich zu berichteten RCAM Reaktionen zu **93**, ermöglicht der Imidazolin-2-iminato-Wolfram-Alkylidinkomplex **40** die katalytische Cyclisierung bei sehr milden Reaktionsbedingungen. Im Falle des *Mortreux*-Systems konnte das Makrolid **93** nach 26 Stunden bei 140 °C in 67 % und mit dem *Schrock*-Katalysator **34** bei 80 °C in vergleichbaren 71 % Ausbeute isoliert werden [70]. Durch eine anschließende Reduktion der C-C-Dreifachbindung und Entschützung der Aminfunktion kann aus **93** Epilachnen **94** erhalten werden (Schema 53). Dieses Azamakrolid ist Bestandteil eines Sekrets, das von Larven des Mexikanischen Käfers *Epilachnar varivestis* als Abwehrsystem eingesetzt wird.



Schema 53. Stereoselektive Reduktion des Cycloalkins **93** zum Epilachnen **94**.

3. Zusammenfassung und Ausblick

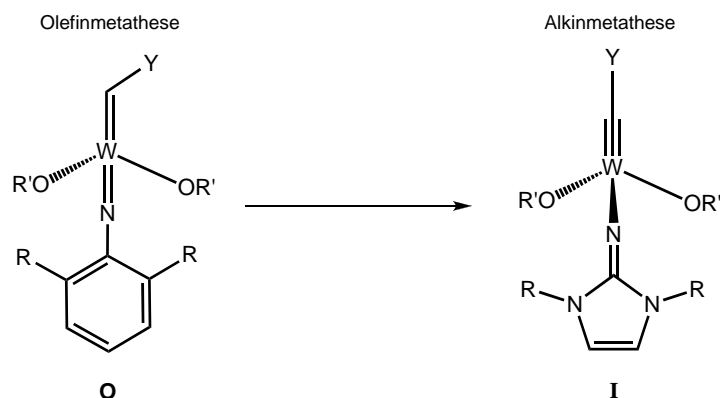
Die im Arbeitskreis von Prof. M. Tamm entwickelte Syntheseroute für die Darstellung von 2-Iminoimidazolinen erlaubt einen angenehmen und flexiblen Zugang zu einer Vielzahl nukleophiler und stark basischer Liganden [88]. In Anlehnung an die bereits 1919 vorgestellte *Staudinger-Reaktion* [89] gelingt die Umsetzung eines *Arduengo*-Carbens **14** mit einem Azid, wobei unter Stickstoffentwicklung das silylierte 2-Iminoimidazolin **15** in sehr guten Ausbeuten erhalten wird (Schema 54). Die nachfolgende Desilylierung mit Methanol verläuft quantitativ und führt zu den Iminen **17**, die zudem für den Aufbau von multidentaten Ligandensystemen benützt werden können [95c, 99]. Theoretische Berechnungen dieser Systeme belegen ihre außergewöhnlich hohe Basizität, die im Vergleich zu den verwandten Guanidin-Systemen noch ausgeprägter erscheint. Der Grund für diese enorme Nukleophilie dieser Verbindungen liegt in der Möglichkeit des Imidazolium-Ringes auf effektive Weise eine positive Ladung zu stabilisieren, wodurch der basische Charakter des freien Carbens auf den exocyclischen Stickstoff übertragen wird. Folglich besitzt dieser Ligand die Fähigkeit in Übergangsmetallkomplexen mit bis zu sechs Elektronen (2σ , 4π -Elektronen-Donor) an ein Metallatom zu koordinieren.



Schema 54. Synthesestrategie nach *Tamm et al.* von Imidazolin-2-iminato Liganden.

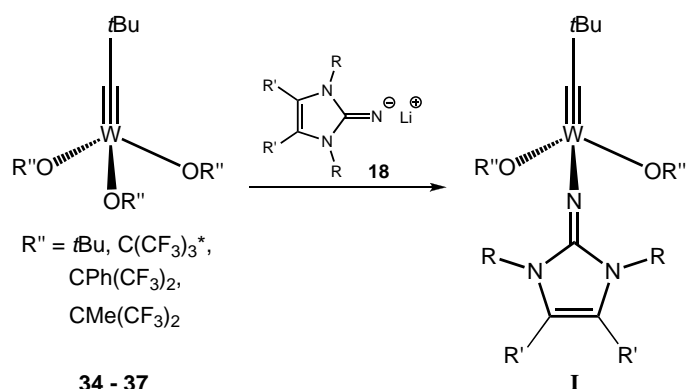
Die Deprotonierung dieser Imine **17** gelingt mit gewöhnlichen Lithiumreagenzien. Als geeignete Vorstufen für eine Vielzahl von Komplexierungsreaktionen, können diese Lithiumsalze, in Form einer Salzmetathese eingesetzt, an Übergangsmetalle koordiniert werden. Aufgrund der angesprochenen Eigenschaften der Imidazolin-2-iminato-Liganden, erscheinen diese als hervorragende Bausteine für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen, da das Lewis-azide Zentralatom durch den basischen Liganden stabilisiert wird. Gestützt auf diesen Überlegungen, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit die Synthese neuartiger Katalysatoren für die Alkinmetathese entwickelt. Aufgrund der mechanistischen Ähnlichkeit der Alkinmetathese zur etablierten Metathese von C-C-Doppelbindungen sollte das erfolgreichste Katalysatorkonzept der Olefinmetathese übertragen auf die Metathese von

C-C-Dreifachbindungen ebenfalls zu aktiven Systemen führen. Die Verwendung des monoanionischen Imidazolin-2-iminato-Liganden anstelle von dianionischen Imidoliganden, erlaubt im Falle des *Schrock*-Katalysators **O** den Wechsel von einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung zu einem Alkylidinkomplex mit einer W-C-Dreifachbindung (Schema 55).



Schema 55. Design-Strategie für die Entwicklung aktiver Alkinmetathesekatalysatoren **I**.

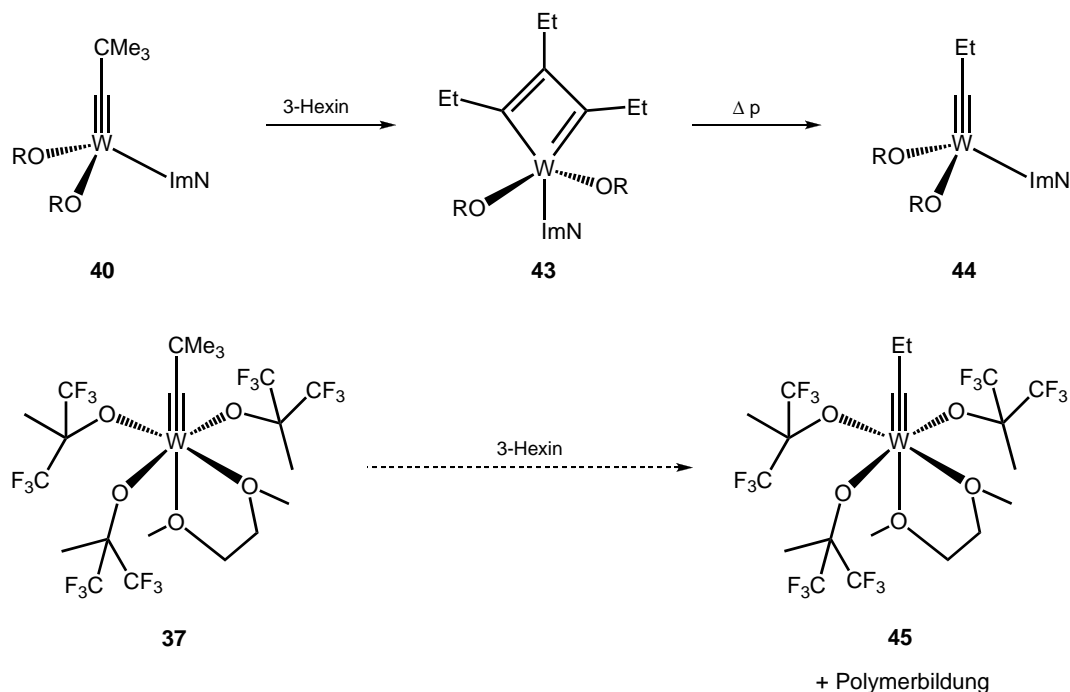
Basierend auf dieser Design-Strategie, wurden verschiedene Wolfram-Alkylidinkomplexe dargestellt, wobei sich feststellen ließ, dass sich die Imidazolin-2-iminato-Liganden am besten auf der Stufe der Trisalkoxid-Komplexe in Form ihrer Lithium-Salze koordinieren lassen. Hierfür konnten die Alkylidinkomplexe **34** – **37**, die sich in der Wahl der Reste R'' unterscheiden, synthetisiert und mit Ausnahme von **36** erstmals röntgenographisch charakterisiert werden (Schema 56). Aufgrund des unterschiedlichen Fluorierungsgrades der Alkoxidliganden und der damit verbundenen Elektrophilie des Wolframatoms, stabilisiert bei den stark elektronenziehenden Liganden ein DME-Molekül das Metallzentrum.



Schema 56. Synthese der Zielkomplexe **I** aus den Alkoxykomplexen **34** – **37** und den Lithium-Salzen **18**. Die Alkylidinkomplexe **35** und **37** liegen als DME-Addukte vor.
*{*t*BuC≡W[OC(CF₃)₃]₂Cl(dme)} **35**.

Bei der Umsetzung der Wolfram-Alkylidinkomplexe **34** und **37** mit den Lithium-Salzen des Imidazolin-2-iminato-Liganden **18** konnten die monosubstituierten Alkylidinkomplexe **38** – **41** entsprechend der Zielverbindung **I** erhalten werden (Schema 56). Die kristallographisch

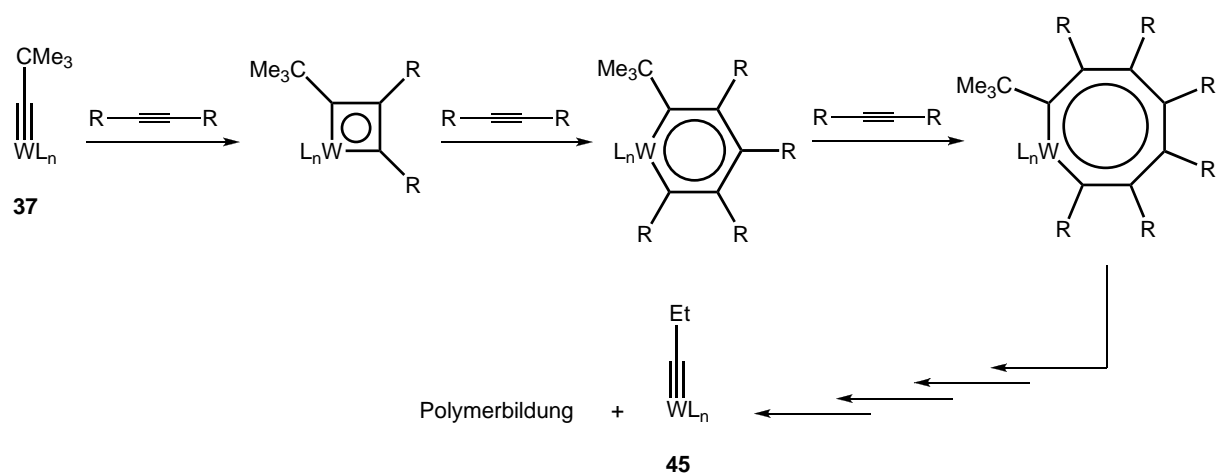
charakterisierten Komplexe $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{ImN})(\text{OtBu})_2]$ **38** und $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{ImN})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2\}$ **40** wurden auf ihre Reaktivität gegenüber Alkinen untersucht, wobei sich der unfluorierte Alkyldinkomplex **38** als wenig aktiv erwies. Im Gegensatz dazu zeigte der fluorierte Komplex **40** in Verbindung mit 3-Hexin eine spontane Reaktion bei Raumtemperatur. Die Isolierung des Metallacyclobutadien-Komplexes **43** bestätigte die Wechselwirkung der Verbindung **40** mit der C-C-Dreifachbindung des Alkins. In Übereinstimmung mit dem von *Katz* vorgeschlagenen Mechanismus der Alkinmetathese [33] kann das Entstehen von **43** durch den Austausch der Neopentylidinwolfram-Einheit $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}]$ in **40** durch eine Propylidinwolfram-Einheit $[\text{EtC}\equiv\text{W}]$ unter Bildung des Alkins $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CEt}$ erklärt werden, woran sich eine [2+2]-Cycloaddition des intermediären Alkyldinkomplexes mit einem zweiten Äquivalent 3-Hexin anschließt (Schema 57). Die Bestätigung dieses Mechanismus gelang durch die Isolierung des angenommenen intermediär gebildeten Alkyldinkomplexes **44**. Durch Entfernen der in der Reaktionslösung anwesenden Alkine konnte der Wolfram-Propylidinkomplex **44** erhalten und kristallographisch charakterisiert werden. Der Imidazolin-2-iminato-Ligand ändert während dieser Reaktionsfrequenz von **40** \rightarrow **43** \rightarrow **44** seine Orientierung gegenüber der Alkyldin-Einheit um jeweils 90° und trägt somit entscheidend zur katalytischen Reaktion bei.



Schema 57. Reaktivitätsstudien der Wolfram-Alkyldinkomplexe **40** und **37** mit 3-Hexin.

Aufgrund dieser aufschlussreichen Ergebnisse wurde mit dem fluorierten *Schrock*-System **37** eine analoge Reaktivitätsstudie mit 3-Hexin durchgeführt. Bei dieser Umsetzung konnte ein

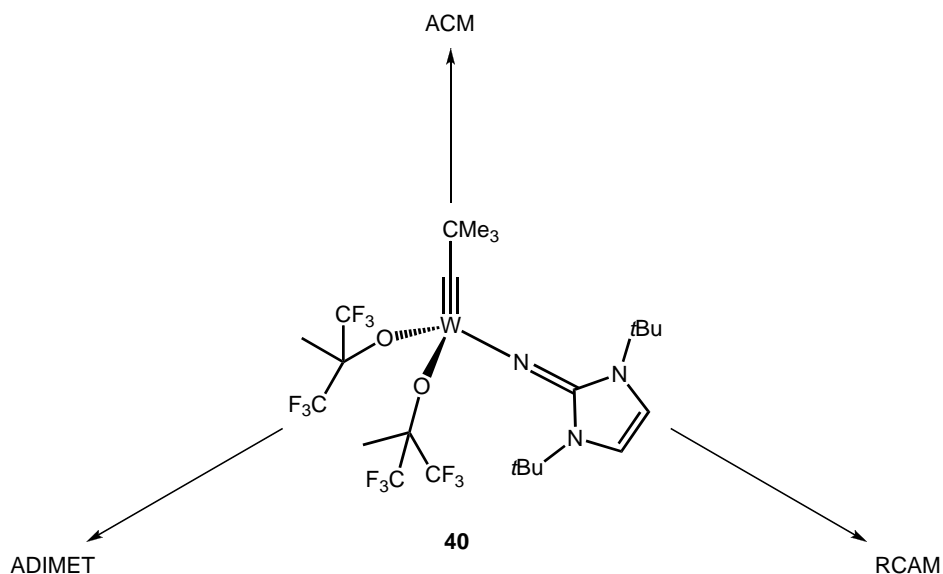
intermediär gebildeter Metallacyclobutadienkomplex nicht erhalten werden. Stattdessen wurde unter Polymerbildung der Propylidinkomplex **45** erhalten, der ebenfalls durch ein Lösungsmittelmolekül stabilisiert werden muss (Schema 57). Hier führt die Umsetzung des Wolfram-Alkylidinkomplexes **37** mit dem Alkin vermutlich unter Ringexpansion zu einer Anlagerung mehrerer Alkinfragmente bis unter Ausbildung des Polymers der Propylidinkomplex **45** entsteht (Schema 58) [vergleiche hierzu 38b].



Schema 58. Postulierte Ringexpansionsreaktion von **37** unter Polymerausbildung.

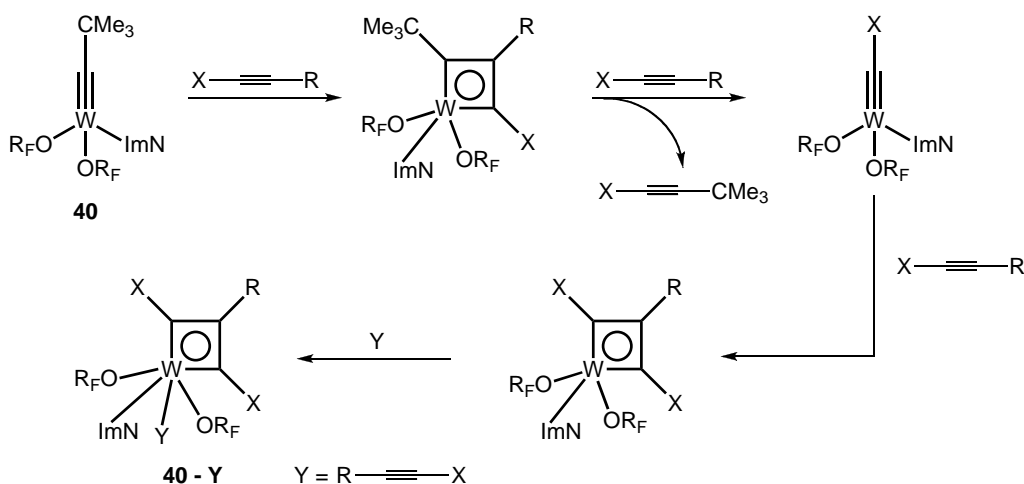
Basierend auf der nachgewiesenen Reaktivität des Imidazolin-2-iminato Komplexes **40** gegenüber C-C-Dreifachbindungen wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation verschiedene Katalysestudien durchgeführt. Bei diversen Homodimerisierungsreaktionen zeigte sich **40** als katalytisch aktives System in der Metathese von Alkinen. Für einen Vergleich der katalytischen Aktivität von **40** mit den in der Alkinmetathese am häufigsten verwendeten Katalysator **34** und dem fluorierten Pendant **37** wurde die Alkinkreuzmetathese von Arylpropinen untersucht. Dabei zeigte sich, dass **40** im Vergleich zu **34** und **37** bereits bei Raumtemperatur sehr aktiv ist und quantitativ die Bisarylacetylene bildet.

Im Rahmen einer umfangreichen und detaillierten Studie des Katalysators **40** wurde neben diesen ersten Metathesereaktionen eine Vielzahl an Katalysen durchgeführt (Schema 59). Die Alkinkreuzmetathese-Reaktionen (ACM) dienten primär dazu, den Imidazolin-2-iminatokomplex **40** in Bezug auf die Verträglichkeit verschiedener Funktionalitäten zu untersuchen. So erwies sich **40** in der Alkinmetathese von verschiedenen Ethern, Ketonen und Amiden als hoch effizient.



Schema 59. Durchgeführte Reaktionstypen mit Katalysator **40** bei Raumtemperatur.

Die katalytische Aktivität erlischt allerdings bei Anwesenheit einer Thiophen- bzw. Pyridin-Funktionalität, wobei jeweils nur das Neopentylidin-Derivat ($X \equiv CMe_3$) erhalten werden konnte. Bei diesen Systemen führt der Austausch der Neopentylidin-Einheit in **40** und Ausbildung des Metallacyclobutadienkomplexes in Verbindung mit den basischen Heteroatomen vermutlich zu Addukten **40 - Y** (Y stellt das Donormolekül – Thiophen- oder Pyridin-Einheit – da) die durch ihre stabile, formale 14-Valenzelektronen-Konfiguration im Weiteren keine katalytische Aktivität besitzen (Schema 60).

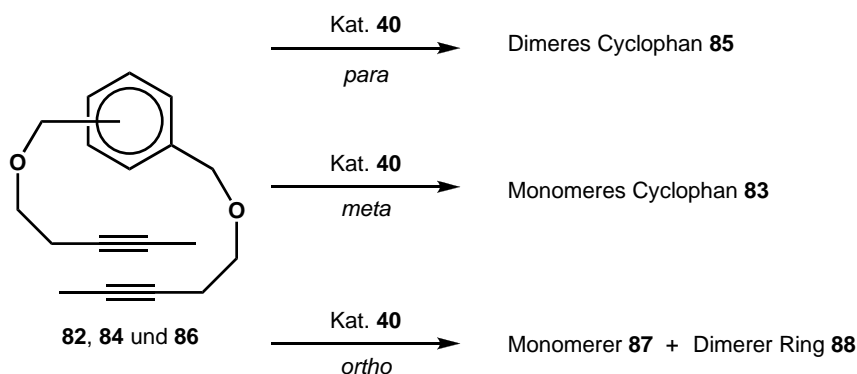


Schema 60. Vermutliche Desaktivierung des Katalysators **40** bei der Reaktion mit Thiophenen und Pyridinen. Y stellt die Koordination des basischen Hetroatomes dar.

Neben diesen Homodimerisierungsreaktionen konnte Katalysator **40** auch in acyclischen Diin-Metathese-Polymerisationen (ADIMET) erfolgreich getestet werden. Bei der Verwendung von dipropinylierten Benzolderivaten konnten bei Raumtemperatur sehr selektiv Oligomere erhalten werden, die aufgrund ihres ausgeprägten konjugierten π -

Elektronensystems fluoreszierende Eigenschaften besitzen. Diese Anwendung könnte in zukünftigen Arbeiten noch intensiver untersucht werden, da die Alkinmetathese den Aufbau von derartigen Poly(*p*-phenylenethynylenen) (PPEs) auf eine äußerst effektive und einfache Weise ermöglicht und da diese PPEs aufgrund ihrer faszinierenden optischen Eigenschaften auf dem Gebiet der Materialwissenschaften über ein enormes Potential verfügen.

Zusätzlich wurde die katalytische Aktivität des Wolframkomplexes **40** in einer Reihe von Ringschluss-Alkinmetathese-Reaktionen (RCAM) untersucht. Ausgehend von verschiedenen Modellsubstraten, die in hoch verdünnten Reaktionslösungen in RCAM-Reaktionen erfolgreich cyclisiert werden konnten, wurde anhand von unterschiedlich substituierten arylischen Diinen der Einfluss des Substitutionsmusters auf den Ringschluss studiert (Schema 61).



Schema 61. Cyclophansynthesen mittels RCAM und Katalysator **40** bei Raumtemperatur.

Bei diesen Cyclisierungen konnte der Effekt der Ringspannung gut verdeutlicht werden, da im Falle des *para*-substituierten Diins ausschließlich die Bildung des dimeren Cyclophans **85** beobachtet werden konnte, wohingegen das *meta*-Substrat selektiv zu einem ungespannten 13-gliedrigen Ring **83** metathetisiert. Diese Ergebnisse decken sich mit theoretischen Berechnungen, die basierend auf enthalpischen Beiträgen die jeweiligen Cyclophane vorhersagen. Genauso wird die Beobachtung, dass im *ortho*-substituierten System ein Gemisch aus monomeren (**87**) und dimeren (**88**) Cycloalkinen erhalten wird, durch DFT-Rechnungen unterstützt. Abgesehen von diesen Beispielen der RCAM konnte der Alkylidinkomplex **40** auch in der Synthese von biologisch relevanten Naturstoffen angewendet werden, wobei speziell im Falle der Vorstufe **93** des Epilachnens **94** der Imidazolin-2-iminato-Komplex **40** den Ringschluss, im Vergleich zu anderen Systemen, bei sehr milden Reaktionsbedingungen ermöglicht.

In den hier vorgestellten Alkinmetathesereaktionen erwies sich der Imidazolin-2-iminato-Alkylidinkomplex **40** als wohldefinierter und hoch aktiver Katalysator für die Spaltung und Bildung von C-C-Dreifachbindungen. Um die im Vergleich zu dem bislang einzigen kommerziell erhältlichen Katalysator für die Alkinmetathese **34** von *R. R. Schrock*, überlegene Aktivität besser zu verstehen, wurden im Rahmen dieser Dissertation in Zusammenarbeit mit J. Grunenberg eine Reihe von DFT-Berechnungen für die Alkinmetathese von 2-Butin mit den Modellkomplexen $\{\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{ImN})[\text{OCMeCF}_3]_2\}$ **A** und $[\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ **B** durchgeführt. Für beide Systeme wurde der Ringschluss zum Metallacyclobutadien als geschwindigkeitsbestimmender Schritt im Katalysezyklus berechnet, wobei für den Imidazolin-2-iminato-Komplex im Vergleich zu **B** eine deutliche Absenkung dieser Energiebarriere um $6,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ festgestellt werden konnte. Diese Erniedrigung entspricht, basierend auf der *Arrhenius*-Gleichung, bei Raumtemperatur einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 97000, wodurch die experimentell beobachtete erhöhte katalytische Aktivität von **40** theoretisch bestätigt wird.

Gestützt auf den gewonnenen Erkenntnissen ermöglicht die Verwendung des Imidazolin-2-iminato-Liganden in Wolfram-Alkylidinkomplexen den Aufbau von hoch aktiven Katalysatoren für die Alkinmetathese. Ähnlich wie im Falle des Olefinmetathesekatalysators **O**, führt die Kombination aus einem elektronenreichen Imidoliganden mit elektronenziehenden Alkoxiden zu einem effizienten Katalysatorsystem. Eine ähnliche Schlussfolgerung wurde in einer aktuellen theoretischen Studie gezogen, in der die Autoren zeigen konnten, dass unsymmetrisch substituierte Wolfram- oder Molybdänkomplexe grundsätzlich aktiver sind als symmetrische Vertreter. Vor allem die Zusammenführung eines guten Donorliganden mit einem schlechten σ -Donor sollte in hoch aktiven Systemen in der Metathese von Olefinen resultieren [131].

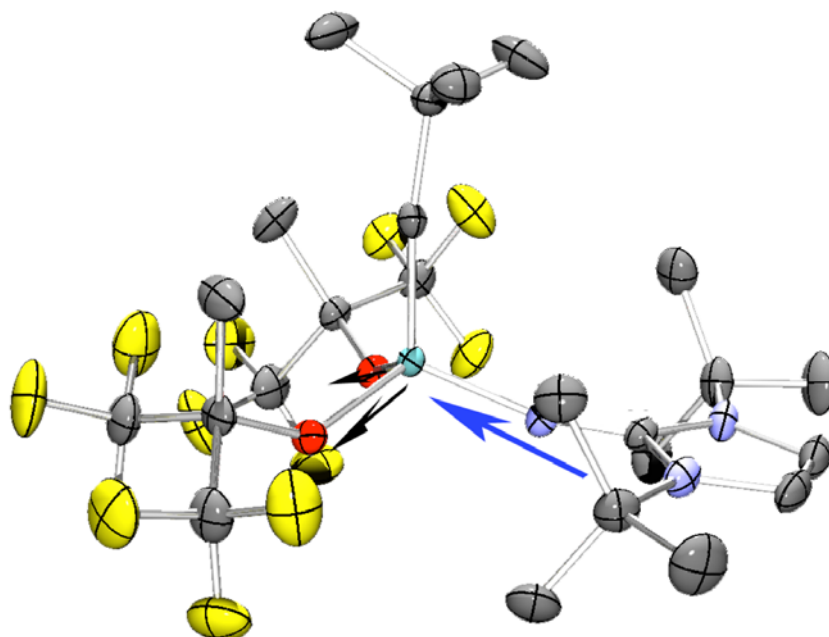


Abbildung 41. “Geben-und-Nehmen” der Elektronen im Katalysator **40**.

Diese günstige “Push-Pull-Situation” trägt auch im Falle des Alkylidinkomplexes **40** zu einer Aktivitätssteigerung bei. Wie in Abbildung 41 veranschaulicht ist, gleicht der basische Imidazolin-2-iminato-Ligand das durch die fluorierten Alkoxide verursachte Elektronendefizit am Wolframatom so exakt aus, dass das aktive Zentrum eine genügend große Elektrophilie besitzt, eine Stabilisierung durch ein Lösungsmittelmolekül jedoch nicht erforderlich ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit die Verwendung des Imidazolin-2-iminato-Liganden in Wolfram-Alkylidinkomplexen zur Entwicklung neuartiger, hoch aktiver Alkinmetathesekatalysatoren führte. Diese wohldefinierten Komplexe stellen die ersten Beispiele unsymmetrisch substituierter Wolframverbindungen dar, die die Metathese von Alkinen auf effiziente Weise katalysieren. Entscheidenden Einfluss auf die Aktivität besitzt in diesem Katalysatorsystem die Elektrophilie des Metallzentrums, die über die Reaktivität des Wolframatoms gegenüber C-C-Dreifachbindungen entscheidet. Der Schlüssel liegt in der feinen Balance zwischen zwei elektronenziehenden und einem starken Donorliganden. Am besten gelingt dies im Komplex **40**, der aufgrund der fluorierten Alkoxide ein stark elektrophiles Metallzentrum besitzt. Dieses Katalysatordesign könnte Ausgangspunkt für eine neue Klasse von hoch aktiven Verbindungen in der Alkinmetathese sein.

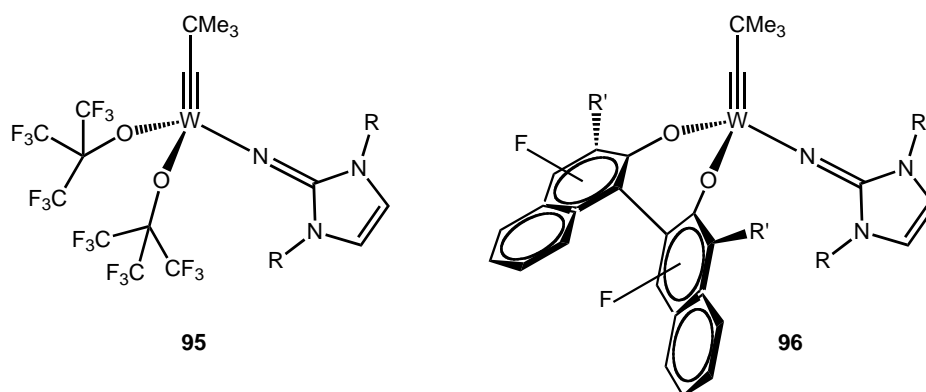


Abbildung 42. Vielversprechende Wolfram-Alkylidinkomplexe **95** und **96**.

Zukünftige Studien zur Katalysatorentwicklung auf dem Gebiet der Alkinmetathese sollten, basierend auf diesem „Push-Pull-Prinzip“, auf eine Minimierung der entscheidenden Energiebarriere im Katalysezyklus abzielen. Durch eine subtile Optimierung der Elektrophilie des Metallatoms sollten noch effizientere Systeme zugänglich sein. Der in Abbildung 42 gezeigte Alkylidinkomplex **95**, der perfluorierte *tert*.-Butoxyliganden trägt, könnte diesen Anforderungen entsprechen, da aufgrund des erhöhten Fluorierungsgrades die Elektrophilie des Wolframatoms erhöht wird, falls eine zusätzliche Stabilisierung durch ein Lösungsmittelmolekül nicht erfolgt. Theoretische Berechnungen unterstützen diese Einschätzung, dass Komplex **95** als hoch aktiver Katalysator in der Alkinmetathese eingesetzt, die Effizienz dieses Reaktionstyps noch weiter verbessert. Zudem erlaubt dieses Katalysatordesign die Entwicklung von chiralen Systemen, die wie Komplex **96** in Anlehnung an die *Hoveyda*-Systeme [132] enantioselektive Katalysen erlauben sollten, was vor allem in den Kreuzkupplungsreaktionen ausgenutzt werden könnte.

Ein Nachteil dieser Wolfram-Katalysatoren liegt allerdings in der nicht uneingeschränkten Substratkompatibilität. So sollte in Zukunft dieses „Push-Pull-Prinzip“ auch bei Molybdänverbindungen, die eine größere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen, berücksichtigt werden, um vielleicht in absehbarer Zeit einen hoch aktiven Katalysator zu entwickeln, der im besten Fall sogar in Anwesenheit von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff Alkine metathetisiert.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines zur Arbeitstechnik

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in einer Glove-Box der Firma MBraun GmbH, Modell 200B, oder unter Verwendung der üblichen Schlenktechniken (striktter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit) durchgeführt. Das hierfür verwendete Argon 4.6 (Linde AG und Westfalen AG) wurde vor Gebrauch über einen BTS-Katalysator bei 160 °C zur Entfernung von Sauerstoffspuren und anschließend über Phosphorpentoxid (Sicapent mit Farbindikator, VWR) zur Entfernung von Restspuren von Feuchtigkeit geleitet. Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden zum Teil nach Standardmethoden und zum Teil durch eine Lösungsmitteltrocknungsapparatur der Firma MBraun GmbH getrocknet bzw. absolutiert und bis zur Verwendung über Molekularsieb (3 - 4 Å) und unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre gelagert. Für die Flash Chromatographie wurde Merck silica gel (230-400 mesh) bzw. Aluminiumoxid verwendet.

4.2 Allgemeines zur Messmethodik

Elementaranalysen:

Die quantitative C-, H-, und N-Bestimmung erfolgte im Universalverbrennungsautomaten EL III CHNS der Firma Vario (TU München) bzw. unter Verwendung von Elementar varioMICRO (TU Braunschweig).

NMR-Spektroskopie:

Alle NMR-spektroskopischen Charakterisierungen erfolgten ausschließlich in Lösung in nach Standardmethoden absolutierten deuterierten Lösungsmittel und anschließender Lagerung über Molekularsieb (4 Å). Die Lösungsmittel wurden ausschließlich von den Firmen Aldrich und Deutero-GmbH bezogen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in parts per million (ppm) aufgeführt, wobei Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren verwendet wurde. Die ^{19}F -Spektren wurden standardmäßig intern auf das Signal von CFCl_3 referenziert. Die Spektren wurden mit folgenden Messgeräten aufgenommen: Bruker DPX 200 (200 MHz), Bruker AV 300 (300 MHz), Bruker DRX 400 (400 MHz) und Bruker DPX 600 (600 MHz). Die Verbindungen **52**, **54**, **56**, **81** und **93**

wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim auf einem Bruker AV 400 NMR-spektroskopisch untersucht.

Massenspektrometrie und Gaschromatographie:

Die massenspektrometrischen Charakterisierungen (MS) der Verbindungen wurden mit den Massenspektrometern der Firma Finnigan MAT 95 (EI) und Finnigan MAT 95 XL (ESI) durchgeführt. Die Hochauflösenden-Massenspektrometrischen Untersuchungen (HR-MS) erfolgten auf einem Bruker-Demo QTOF micro. Auf den Geräten der Firmen SHIMADZU GC-2010 und JEOL AccuTOF wurden die gaschromatographischen (GC) bzw. GC/MS Messungen aufgenommen.

Gelpermuationchromatographie (GPC):

Die GPC-Analysen erfolgten im Arbeitskreis von Prof. Menzel, Institut für Technische Chemie der TU Braunschweig an einem THF-GPC mit einer PL-Gel-Mixed-C (5 µm) Säule und einem RI, UV und Lichtstreuungs Detektor. Die Kalibrierung erfolgte anhand von Polystyrol- und PMMA-Standards.

Röntgenstrukturanalyse:

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mittels eines Diffraktometers des Typs κ-CCD der Firma Nonius bzw. SMART 1000 CCD der Firma Bruker bei tiefen Temperaturen (100 – 193 K) durchgeführt. Die kristallographischen Daten der gemessenen Verbindungen sind im Kapitel 4.6 dieser Arbeit aufgeführt.

4.3 Verwendete Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen:

abs.	absolut
ber.	berechnet
brsm	bezogen auf wiedergewonnenes Startmaterial (bases on recovered starting material)
gef.	gefunden
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektro-Spray Ionisation

CI	chemische Ionisierung
h	Stunden
min	Minuten
d	Tag
ü.N.	über Nacht
HV	Hochvakuum
eq.	Äquivalente
ax.	axial
M	Molar
Me	Methyl
Et	Ethyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	tertiär Butyl
<i>i</i> Pr	Isopropyl
Ph	Phenyl
MeLi	Methylolithium
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
HCl	Salzsäure
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
THF	Tetrahydrofuran

Abkürzungen für die Beschreibung der NMR-spektroskopischen Daten:

δ	chemische Verschiebung
ppm	parts per million
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
sept	Septett
dez	Dezett
m	Multiplett
br	breit
p	pseudo

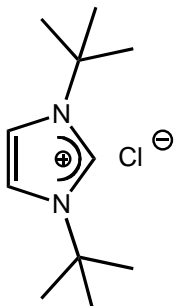
4.4 Chemikalien und Ausgangsverbindungen

Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle Chemikalien aus dem Chemikalienfachhandel (Acros, Aldrich, VWR, Strem, Fluka) bezogen. Die Synthese der Verbindungen **23 – 26** [106], **27** [110], **28** [111] und **37** [38b] erfolgte nach Literatur bekannten Methoden.

Sie Substrate für die Alkinmetathese **51, 53, 55, 57, 59, 61, 63, 65, 67, 80** und **92** wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis von Prof. A. Fürstner zur Verfügung gestellt, das Diin **89** vom Arbeitskreis Prof. S. Schulz, Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig.

4.5 Synthesevorschriften der Liganden

1,3-Di-*tert*-butylimidazoliumchlorid (**13a**)

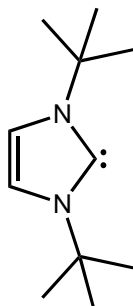


Zu einer Toluol/Wasser Suspension von Paraformaldehyd (5,00 g; 166,5 mmol) wurde bei RT das flüssige *tert*-Butylamin (12,18 g; 166,5 mmol) getropft und für ca. 10 min gerührt. Nachdem sich das *p*-Formaldehyd nahezu vollständig in der wässrigen Phase gelöst hat wurde die Reaktionslösung auf einem Wasserbad gekühlt und anschließend portionsweise mit *tert*-Butylammoniumchlorid (18,25 g; 166,5 mmol) und einer 40 % Glyoxal-Lösung in H₂O (24,16 g; 166,5 mmol) versetzt. Die orange-gelbe Reaktionslösung wurde ü.N. bei 80 °C refluxiert, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbte. In einem Schütteltrichter wurde die wässrige Phase von der Organischen getrennt und dreimal mit Et₂O gewaschen. Die Produktphase wurde am Rotationsverdampfer (70°C Wassertemperatur) eingengt und im HV getrocknet bis ein brauner Feststoff zurück blieb. Der Rückstand wurde dreimal mit wenig Aceton zerrieben, wobei die organische Phase jeweils abkanüliert wurde. Anschließend wurde der getrocknete Feststoff mit Et₂O zerrieben und auf einer Schlenkfritte isoliert und im HV bei 80 °C ü.N. getrocknet. Es konnten 20,64 g des gelblichen Imidazolium-Salzes isoliert werden.

Isolierte Ausbeute: 57 %

¹H NMR (270,0 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ 1.61 (18 H, s, C(CH₃)₃), 8.08 (2 H, s, CH), 9.15 (1 H, s, CH).

1,3-Di-*tert*-butylimidazolin (**14a**)

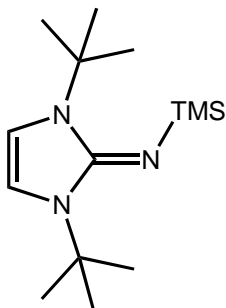


Eine THF-Lösung von **13a** (5,00 g; 23,07 mmol) wurde mit 1,2 eq. frisch gewaschenem Natriumhydrid (0,665 g; 27,68 mmol) versetzt und 10 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 0,1 eq. getrocknetes Kalium-*tert*-butanolat (0,25 g; 2,31 mmol) hinzu gegeben und der entstehende H₂ mittels Glasspritze gemessen. Nach ca. 5-6 h war die Reaktion abgeschlossen und die creme-farbene Suspension wurde über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und das freie Carben konnte aus Hexan auskristallisiert werden.

Isolierte Ausbeute: 92 %

^1H NMR (400,1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.51 (18 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.77 (2H, s, CH).

1,3-Di-tert-butyl-2-trimethylsilyliminoimidazolin (15a)



Über einen Zeitraum von 30 min wurden 2,4 eq. des trockenen Trimethylsilylazids (4,45 g, 38,6 mmol) zu einer Toluol-Lösung des freien Carbens **14a** (2,90 g, 16,09 mmol) getropft und anschließend 72 h refluxiert. Die erkaltete Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen, wobei ein leicht gelblicher Feststoff isoliert werden konnte.

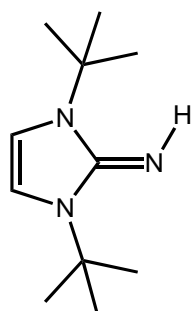
Isolierte Ausbeute: 88 %

^1H NMR (200,1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 0.52 (9 H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.36 (18 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.03 (2 H, s, CH);

^{13}C NMR (50,3 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 4.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 28.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.2 (s, NCMe_3), 107.0 (s, NCH), 135.6 (s, NCN);

CHN: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}$: C 62.86 %, H 10.93 %, N 15.71 %; gef.: C 62.63 %, H 11.09 %, N 15.57 %.

1,3-Di-tert-butyl-2-iminoimidazolin (17a)



Das silylierte Carbenimin **15a** (1,00 g; 3,72 mmol) wurde zusammen mit einer Spatelspitze Kaliumfluorid in 10 ml Methanol gelöst und für 2 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der Rückstand in Hexan gelöst und anschließend filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im HV wurde ein kristalliner farbloser Feststoff erhalten.

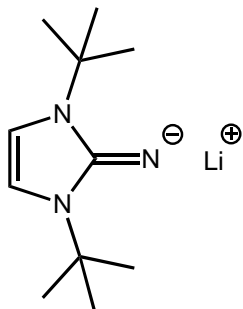
Isolierte Ausbeute: 96 %

^1H NMR (200,1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.40 (18 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.64 (1 H, s, NH), 5.95 (2 H, s, CH);

^{13}C NMR (100,5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 27.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.8 (s, NCMe_3), 107.0 (s, NCH), 153.3 (s, NCN);

CHN: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C 67.65 %, H 10.84 %, N 21.51 %; gef.: C 67.39 %, H 11.01 %, N 21.27 %.

1,3-Di-tert-butyl-2-iminoimidazolin Lithium – (^tBuImNLi) (18a)



1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-imin **17a** (718 mg; 3,7 mmol) wurde in 45 ml abs. Hexan gelöst und auf -30 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden über einen Zeitraum von 5 min 2,1 ml einer MeLi Lösung (1,6 M in Hexan; 3,4 mmol) hinzuge tropft und anschließend für 2 h gerührt. Die weisse Suspension wurde über eine Schlenkfritte filtriert und der erhaltene weisse Feststoff fünf Mal mit 10 ml Hexan gewaschen und für 5 h im HV getrocknet.

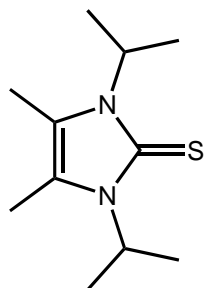
Isolierte Ausbeute: 97 %

¹H NMR (200,1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.58 (18 H, s, C(CH₃)₃), 6.11 (2 H, s, CH);

¹³C NMR (50,3 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 30.6 (s, C(CH₃)₃), 53.1 (s, NCMe₃), 106.6 (s, NCH), 141.1 (s, NCN);

CHN: ber. für C₁₁H₂₀N₃Li: C 65.63 %, H 10.04 %, N 20.86 %; gef.: C 65.28 %, H 10.27 %, N 19.83 %.

4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-thion (13b)

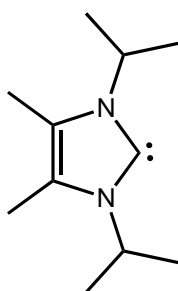


Eine 1-Hexanol-Lösung aus *N,N'*-Diisopropylthioharnstoff (16,03 g; 100 mmol) und 3-Hydroxy-2-butanon (8,81 g; 100 mmol) wurden für 16 h bei 158 °C refluxiert. Nachdem das Lösungsmittel im HV abgezogen wurde, konnte ein farbloser Feststoff nach mehrmaligem Waschen mit H₂O und Et₂O isoliert werden.

Isolierte Ausbeute: 60 %

¹H NMR (400,1 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 1.39 (12 H, d, CH(CH₃)₂), 2.14 (6 H, s, CH₃), 5.57 (2 H, sept, CHMe₂);

¹³C NMR (100,6 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 10.4 (s, C(CH₃)), 20.7 (s, NCH(CH₃)₂), 49.3 (s, NCHMe₂), 121.5 (s, C(CH₃)), 160.7 (s, C=S).

4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-yliden (**14b**)

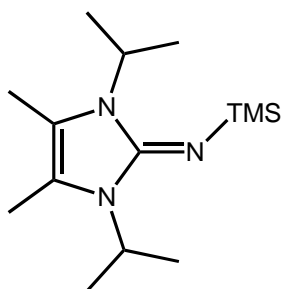
Kalium (0,50 g; 12,79 mmol) wurde im Überschuss bei 0°C zu einer THF-Lösung von **13b** (1,06 g; 5,00 mmol) und für 4 h refluxiert. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Das freie Carben konnte als gelber Feststoff isoliert werden.

Isolierte Ausbeute: 92 %

^1H NMR (400,1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.47 (12 H, d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.74 (6

H, s, CH_3), 3.95 (2 H, sept, CHMe_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz);

^{13}C NMR (100,6 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 8.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)$), 24.6 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 48.5 (s, NCHMe_2), 121.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)$), 205.9 (s, NCN).

4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-trimethylsilylimin (**15b**)

Über einen Zeitraum von 30 min wurden 2,3 eq. des trockenen Trimethylsilylazids (12,90 g; 112 mmol) zu einer Toluol-Lösung des freien Carbens **14b** (9,00 g; 49,92 mmol) getropft und anschließend 20 h refluxiert. Die erkaltete Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen, wobei das Rohprodukt als braunes Öl anfiel. Die Isolierung des sauberen Produktes als

leicht gelbliches Öl erfolgte mittels Kugelrohrdestillation bei 180 °C und 9 mbar.

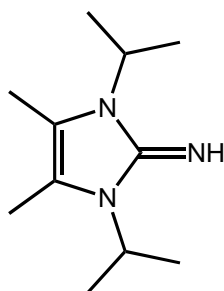
Isolierte Ausbeute: 92 %

^1H NMR (200,1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 0.48 (9 H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 (12 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.69 (6 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)$), 4.61 (2 H, sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CHMe_2);

^{13}C NMR (100,5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 4.3 (s, SiCH_3), 10.0 (s, NCCH_3), 21.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45.0 (s, CHMe_2), 113.9 (s, NCMe), 144.4 (s, NCN);

CHN: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}$: C 62.86 %, H 10.93 %, N 15.71 %; gef.: C 62.55 %, H 11.10 %, N 15.34 %.

4,5-Dimethyl-1,3-diisopropylimidazol-2-imin (**17b**)



Das silylierte Carbenimin **15b** (1,00 g; 3,72 mmol) wurde zusammen mit einer Spatelspitze Kaliumfluorid in 10 ml Methanol gelöst und für 2 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der Rückstand in Hexan gelöst und anschließend filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im HV wurde ein gelbes Öl erhalten.

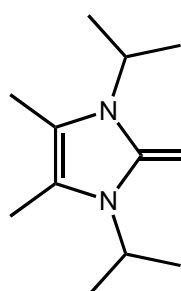
Isolierte Ausbeute: 97 %

^1H NMR (270,0 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.37 (12 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (6 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.17 (2 H, sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 4.31 (1 H, s, NH);

^{13}C NMR (100,5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 9.6 (s, NCCH_3), 20.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 44.8 (s, CHMe_2), 113.3 (s, NCMe), 153.4 (s, NCN);

CHN: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C 67.65 %, H 10.84 %, N 21.51 %; gef.: C 67.29 %, H 11.15 %, N 21.45 %.

4,5-Dimethyl-1,3-diisopropyl-2-iminoimidazolin Lithium – ($^i\text{PrImNLi}$) (**18b**)



Das Imin **17b** (929 mg; 4,76 mmol) wurde in 20 ml abs. Hexan gelöst und auf -30 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden über einen Zeitraum von 10 min 3,0 ml einer MeLi Lösung (1,6 M in Hexan; 4,80 mmol) hinzuge tropft und anschließend für 2 h gerührt. Die weisse Suspension wurde über eine Schlenkfritte filtriert und der erhaltene weisse Feststoff fünf Mal mit 10 ml Hexan gewaschen

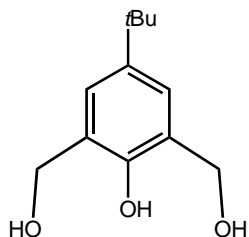
und für 5 h im HV getrocknet.

Isolierte Ausbeute: 97 %

^1H NMR (270,0 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.31 (12 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (6 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.72 (2 H, sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CHMe_2);

^{13}C NMR (100,5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 11.5 (s, NCCH_3), 22.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45.1 (s, CHMe_2), 112.8 (s, NCMe), 147.8 (s, NCN);

CHN: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Li}$: C 65.63 %, H 10.04 %, N 20.86 %; gef.: C 65.42 %, H 10.16 %, N 19.73 %.

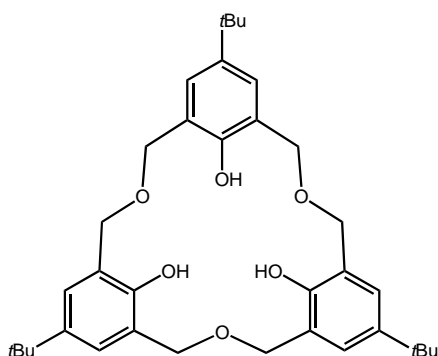
2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-*tert*-butylphenol (**27**)

Natriumhydroxid (40,0 g; 1,0 mol) wurde in 350 ml Wasser gelöst und mehrmals entgast. Zu dieser Lösung wurde 4-*tert*-Butylphenol (150,0 g; 1,9 mol) hinzugegeben und leicht erwärmt bis sich eine hellrote klare Lösung einstellte. Bei 0 °C wurden 150,3 ml einer 37 % aq. Formaldehydlösung langsam zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Diese Suspension wurde für 18 d bei RT gerührt und anschließend mit Natrium-chlorid (170,0 g; 2,9 mol) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde auf einer Fritte isoliert und mit etwas Wasser gewaschen, so dass ein weißer Feststoff zurückbleibt. Eine wässrige Lösung dieses Feststoffes wurde bei 0 °C unter starkem Rühren mit einer 1 M Salzsäure versetzt, wobei der pH-Wert > 8 sein muss. Die resultierende weiße Suspension wurde mehrmals mit CHCl₃ extrahiert und die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Aufkonzentration der Lösung konnte bei 4 °C ein weißer kristalliner Niederschlag erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 82 %

¹H NMR (200,1 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 1.26 (9 H, s, C(CH₃)₃), 4.73 (4 H, s, OCH₂), 7.05 (2 H, s, ArH);

¹³C NMR (100,5 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 31.5 (s, C(CH₃)₃), 34.0 (s, CMe₃), 63.7 (s, OCH₂), 124.8 (s, ArC), 125.4 (s, ArC), 142.6 (s, ArC), 152.3 (s, ArC).

Homooxacalix[3]aren (**28**)

Natriumsulfat (40,0 g; 281,6 mmol) wurde zusammen mit Methansulfonsäure (10,0 g; 104,1 mmol) in 800 ml DME in einem 2 l Kolben suspendiert und unter Rückfluss erwärmt. Eine DME-Lösung des 2,6-Bis(hydroxymethyl)-*p*-*tert*-butylphenol **27** (11,0 g; 53,3 mmol) wurde über den Rückflusskühler hinzuge tropft und ü.N. refluxiert. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gequench (500ml) und mit weiteren 500 ml Wasser verdünnt. Nachdem das DME fast vollständig abgezogen war, wurde das Produkt 2-3 mal mit ca. 200 ml CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im HV getrocknet.

Das Rohprodukt wurde in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer MeOH Lösung von Natriummethanolat (2,5 g; 46,3 mmol) versetzt. Anschließend wurde das Natrium-Salz ü.N. bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert.

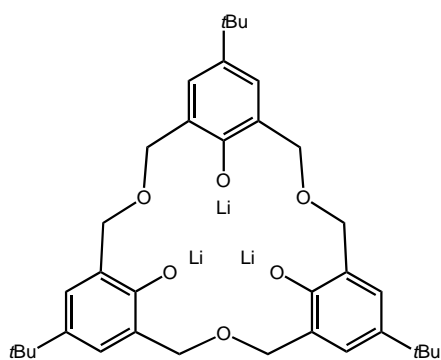
Nachdem das Natrium-Salz getrocknet wurde, konnte das Homooxacalix[3]aren in einer CH_2Cl_2 -Lösung nach Ansäuern mit Essigsäure erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 32 %

^1H NMR (200,1 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.24 (27 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.73 (12 H, s, OCH_2), 7.13 (6 H, s, ArH), 8.58 (3 H, s, OH);

^{13}C NMR (100,5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 31.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 (s, CMe_3), 71.7 (s, OCH_2), 123.7 (s, ArC), 126.8 (s, ArC), 142.3 (s, ArC), 153.5 (s, ArC).

Trilithiumhomooxacalix[3]aren (**29**)



Zu einer auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Et_2O -Suspension des Calix[3]-arens (**28**) (640 mg; 1,11 mmol) wurden 3,3 eq. MeLi (1,6 M in Hexan; 3,33 mmol) getropft und für 3 h gerührt. Während dieser Zeit bildete sich zunächst eine klare Lösung, welche später wieder zu einer weißen Suspension wurde. Das Lithiumsalz konnte durch Filtration und anschließendem Waschen

in quantitativer Ausbeute als rein weißer Feststoff isoliert werden. Aus einer gesättigten Et_2O -Lösung konnten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

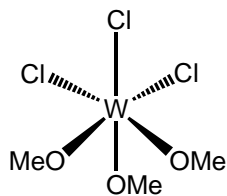
^1H NMR (200,1 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.22 (27 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.23 (6 H, d, OCH_2), 4.58 (6 H, br, OCH_2), 7.03 (6 H, s, ArH);

^{13}C NMR (100,5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 31.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.6 (s, CMe_3), 71.8 (s, OCH_2), 124.6 (s, ArC), 128.6 (s, ArC), 136.8 (s, ArC), 162.2 (s, ArC);

CHN: ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{Li}_3$: C 72.72 %, H 7.63 %; gef.: C 72.30 %, H 7.56 %.

4.6 Synthesevorschriften für Übergangsmetallkomplexe

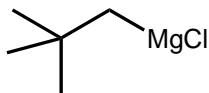
Trichlorotrimethoxywolfram – $[(\text{MeO})_3\text{WCl}_3]$ (**23**)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurde frisch destilliertes Methoxytrimethylsilan (15,80 g; 151 mmol) mit einer Na/Pb-Legierung (225 mg) auf 12 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von ca. 2 h wurde zu dieser Lösung mittels Feststofftrichter festes WCl_6 **22** (10,0 g; 25,2 mmol) gegeben, wobei darauf zu achten war, dass sich die Reaktionslösung immer wieder von braun nach gelb verfärben musste, bevor neues WCl_6 zugegeben werden konnte. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung noch für 10 min bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im HV abgezogen. Der zurückgebliebene braune Feststoff wurde in 30 ml Et_2O unter leichtem Erwärmen gelöst und über Celite filtriert. Durch Kühlen dieser gelben Lösung auf -80 °C konnten gelbe Kristalle des Produktes erhalten werden, welche durch abkanulieren des Lösungsmittels isoliert werden konnten.

Isolierte Ausbeute: 86 %.

Neopentylmagnesiumchlorid (**24**)

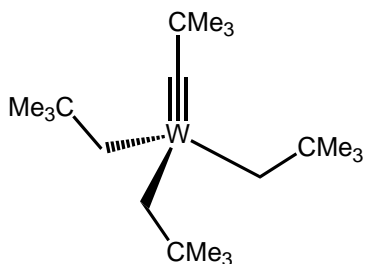


Für die Umsetzung des Neopentylchlorids zum Grignard, war es erforderlich, dass das Chlorid vor der Reaktion mehrere Male in konz. Schwefelsäure gerührt wurde, bis die überstehende saure Phase nur noch schwach gefärbt war. Anschließend konnte das farblose Neopentylchlorid mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet werden.

Für die Synthese des Grignards wurden Magnesiumspäne (15,0 g; 617 mmol) in 100 ml Et_2O vorgelegt und mit 10 % des Neopentylchlorids (48,0 g; 450 mmol) versetzt. Durch Zugabe von wenigen Tropfen 1,2-Dibromethan konnte die Reaktion gestartet werden und das restliche Chlorid wurde innerhalb von 1 h zugetropft. Anschließend wurde für weitere 6 h refluxiert und über Celite filtriert. Um die Konzentration der erhaltenen leicht bräunlichen Grignard-Lösung zu bestimmen, wurde eine 1 ml Probe hydrolysiert und gegen 0,1 M HCl titriert.

Isolierte Ausbeute: 89 %

Trisneopentylneopentylidynwolfram(VI) – [Me₃CC≡W(CH₂CMe₃)₃] (25)



6 eq. der Neopentylmagnesiumchlorid Lösung **24** (110 ml einer 1 M Et₂O Lösung; 108,4 mmol) wurden auf -5 °C gekühlt und portionsweise mit einer Et₂O-Lösung von (MeO)₃WCl₃ **23** (6,90 g; 18,0 mmol) versetzt, wobei sich die Reaktionslösung braun färbte. Nachdem die Zugabe beendet war wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml Et₂O verdünnt und

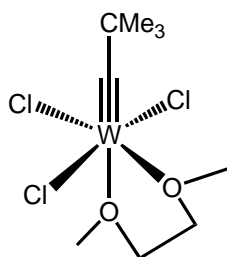
bei RT ü.N. gerührt. Durch Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im HV konnte ein braunes Öl erhalten werden, welches durch Extraktion mit Pentan (50 ml) und erneuter Filtration weiter aufgereinigt werden konnte. Das so erhaltene Rohprodukt konnte bei 80 °C im HV destilliert werden und fiel als gelber kristalliner Feststoff in reiner Form an. Farblose Kristalle konnten bei -35 °C aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden, welche aber einer Röntgenstrukturanalyse nicht unterworfen werden konnten.

Isolierte Ausbeute: 56 %

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.97 (6 H, s, CH₂CMe₃), 1.14 (27 H, s, CH₂C(CH₃)₃), 1.56 (9 H, s, CC(CH₃)₃);

¹³C NMR (100,6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 32.4 (¹J_{CH} = 123 Hz, q, CC(CH₃)₃), 34.6 (¹J_{CH} = 126 Hz, q, CH₂C(CH₃)₃), 37.2 (s, CH₂CMe₃), 52.8 (²J_{CW} = 47 Hz, s, CCMe₃), 103.4 (¹J_{CH} = 115 Hz, ¹J_{CW} = 89 Hz, t, CH₂CMe₃), 316.2 (¹J_{CW} = 232 Hz, s, W≡CC).

Trichloro(1,2-dimethoxyethan)(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) – [Me₃CC≡WCl₃(dme)] (26)



Verbindung **25** (4,00 g; 8,58 mmol) wurde in 40 ml Pentan, welches mit 2,7 ml DME versetzt war, gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden langsam 16 ml einer etherischen HCl Lösung (2 M; 3,73 eq.; 32,0 mmol) gespritzt, wobei sich die Reaktionslösung mehr und mehr verdunkelte. Nachdem etwa die Hälfte der HCl zugegeben

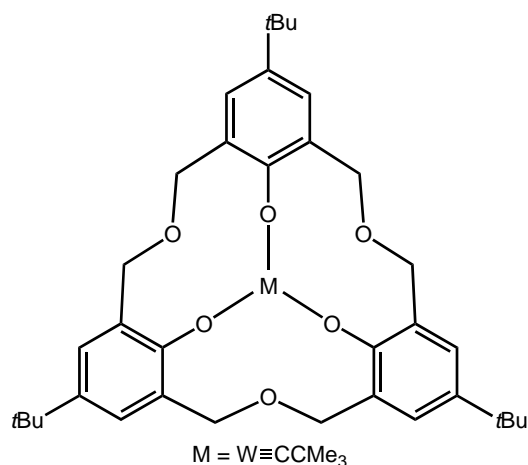
war bildeten sich erste violette Kristalle an der Kolbenwand. Die violette Suspension wurde für weitere 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf -30 °C gekühlt. Der intensiv violette Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit wenigen Millilitern Pentan gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im HV fiel das Produkt in Form eines violetten Feststoffes an.

Isolierte Ausbeute: 90 %

^1H NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.29 (9 H, s, $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 2.91 und 2.93 (4 H, pdd, $\text{MeOCH}_2\text{-CH}_2\text{OMe}$), 3.25 und 3.59 (6 H, ps, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$);

^{13}C NMR (75,5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 33.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.6 (s, CMe_3), 59.0 (s, ax- OCH_3), 69.0 (s, ax- OCH_2), 75.2 (s, eq- OCH_3), 77.4 (s, eq- OCH_2), 334.5 (s, $\text{W}\equiv\text{CC}$).

Calix[3]aren(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) (30)



Zu einer gekühlten Et_2O -Lösung des Lithium Salzes des Calixarens **29** (470 mg; 0,79 mmol) wurde **26** (352 mg; 0,78 mmol) als Feststoff hinzu gegeben und unter langsamen Erwärmen bis auf RT für 24 h gerührt. Die bräunlich gelbe Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Der so erhaltene feinkristalline Feststoff wurde in wenig Hexan gelöst und auf -35 °C gekühlt, wobei gelbe Einkristalle für die

Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten.

Isolierte Ausbeute: 87 %

^1H NMR (400.1 MHz, THF-d_8 , 25 °C): δ -0.58 (9 H, s, $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (27 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.42 (6 H, d, $^2J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, OCH_2), 4.95 (6 H, d, $^2J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, OCH_2), 7.16 (6 H, s, Ar-H);

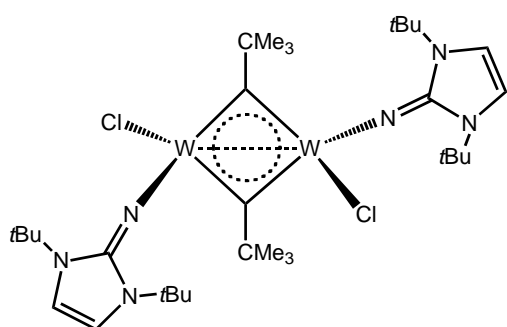
^1H NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -0.09 (9 H, s, $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (27 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.32 ($^2J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, 6 H, d, OCH_2), 5.55 ($^2J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 6 H, d, OCH_2), 7.27 (6 H, s, Ar-H);

^1H NMR (200.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ -0.59 (9 H, s, $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 1.23 (27 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.46 ($^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 6 H, d, OCH_2), 5.32 ($^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 6 H, d, OCH_2), 7.17 (6 H, s, Ar-H);

^{13}C NMR (100.6 MHz, THF-d_8 , 25 °C): δ 30.7 (s, CCH_3), 32.2 (s, $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 34.5 (s, CMe_3), 48.1 (s, CCMe_3), 73.3 (s, OCH_2), 126.6 (s, ArC), 127.2 (s, ArC), 142.5 (s, ArC), 168.7 (s, ArC), 304.3 (s, $\text{W}\equiv\text{CC}$);

MS (EI): 826 (M).

$[\text{W}_2(\mu\text{-CCMe}_3)_2(\text{'BuImN})_2\text{Cl}_2]$ (**31**)



Eine DME-Lösung des Komplexes **26** (151 mg; 0,336 mmol) wurde auf -30 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde langsam eine vorgekühlte DME-Lösung von **18a** (68 mg; 0,336 mmol) zugespritzt, wobei sich die Reaktionslösung nach Rot verfärbte. Nach Zugabe von 8 ml Hexan und Kühlen der Lösung auf -40 °C fiel ein weißer Niederschlag aus,

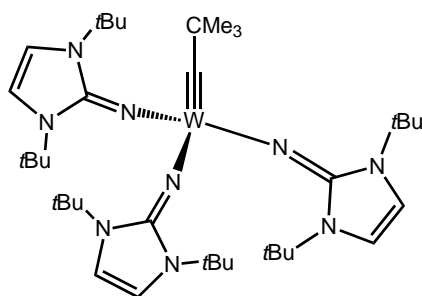
welcher abfiltriert wurde. Das rote Filtrat wurde im HV getrocknet und der so erhaltene Rückstand in wenigen Millilitern Hexan gelöst. Bei -35 °C konnten aus dieser Lösung rote Einkristalle erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 13 %

Aufgrund der geringen Ausbeute dieser Reaktion konnte keine aussagekräftige Analytik erhalten werden.

Tris(1,3-di-tert-butylimidazolin-2-iminato)(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) –

$[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{'BuImN})_3]$ (**32**)

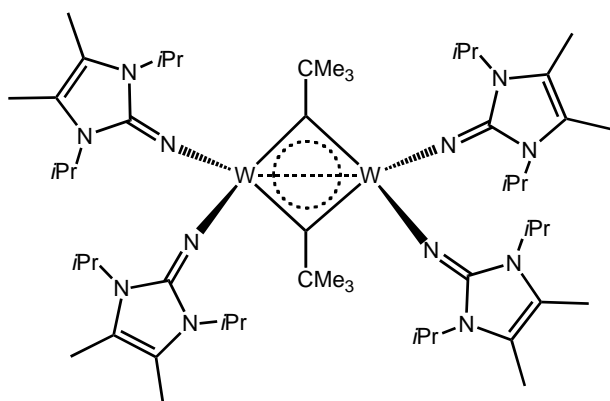


Komplex **26** (0,10 g; 0,225 mmol) wurde im Verhältnis 1:3 als Feststoff zu einer etherischen Lösung von **18a** (136 mg; 0,675 mmol) gegeben, wobei sich die Reaktionslösung nach Rot verfärbte. Nach Filtration der Suspension und Abziehen des Lösungsmittels konnte ein roter Feststoff isoliert werden. Durch Kühlen einer gesättigten Et₂O-

Lösung auf -35 °C konnten rote Einkristalle für die Röntgen-strukturanalyse erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 56 %

¹H NMR (200.1 MHz, Toluol-d₈, 25 °C): δ 1.59 (9 H, s, CC(CH₃)₃), 1.65 (54 H, s, NC(CH₃)₃), 6.12 (6 H, s, CH₃).

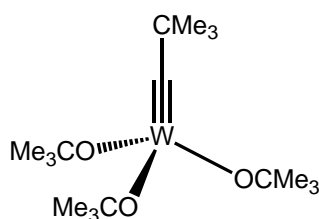
$[W_2(\mu\text{-CCMe}_3)_2(\text{iPrImN})_2]$ (**33**)


Komplex **26** (90 mg; 0,200 mmol) wurde im Verhältnis 1:3 als Feststoff zu einer etherischen Lösung von **18b** (120 mg; 0,600 mmol) gegeben, wobei sich die Reaktionslösung nach Rot verfärbte. Nach Filtration der Suspension und Abziehen des Lösungsmittels konnte ein roter Feststoff isoliert werden, wovon aus einer Et₂O-

Lösung bei -35 °C rote Einkristalle erhalten werden konnten.

Isolierte Ausbeute: <10 %

Aufgrund der geringen Ausbeute dieser Reaktion konnte keine aussagekräftige Analytik erhalten werden.

Tris-tert-butoxy(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) – $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ (**34**) / (**6**)


Für die Synthese des Komplexes $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ wurde zunächst das Lithium Salz des *tert*-Butanolats isoliert. Hierfür wurde *tert*-Butanol (2,00 g; 27,0 mmol) in Et₂O gelöst und auf -35 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde innerhalb von 10 min 1 eq. *n*-BuLi (1,6 M in Et₂O; 16,8 ml; 26,9 mmol) hinzuge tropft,

wobei sich eine weiße Suspension bildete. Nach 1 h Rühren bei -10 °C wurde der Feststoff abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Nachdem das Lösungsmittel vom Lithium Salz im HV entfernt wurde, konnte ein weißer Feststoff isoliert werden.

¹H NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.27 (9 H, s, CH₃);

¹³C NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 35.6 (s, C(CH₃)₃), 66.9 (s, C(CH₃)₃).

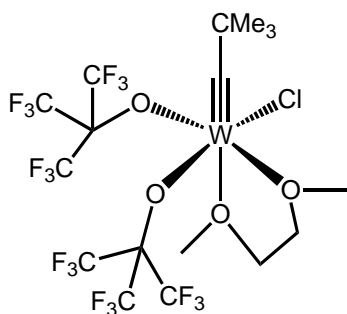
Zu einer Et₂O-Lösung des Lithium-*tert*-butoxids (443 mg; 5,55 mmol) wurde **26** (830 mg; 1,847 mmol) als Feststoff hinzu gegeben. Während der Zugabe bildete sich eine gelbe Suspension, welche nach 2 h abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen wurde. Durch Kühlen einer gesättigten Hexan Lösung konnten farblose Einkristalle von **34** erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 97 %

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.38 (9 H, s, W≡CC(CH₃)₃), 1.47 (27 H, s, OC(CH₃)₃);

¹³C NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 32.6 (s, OC(CH₃)₃), 34.3 (s, CC(CH₃)₃), 49.9 (s, CMe₃), 79.0 (s, OCMe₃), 271.5 (s, W≡CC).

Bis(nonafluor-tert-butoxy)(2,2dimethylpropylidin)wolfram(VI)-chlorid(dme) –
 $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{WCl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2(\text{dme})\}$ (**35**)



Für die Darstellung des Komplexes $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{WCl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2(\text{dme})\}$ wurde zunächst das Lithium Salz des nonafluorierten *tert*-Butanolats isoliert. Das Nonafluoro-*tert*-butanol (1,80 g; 7,62 mmol) wurde in Et_2O gelöst und mit 60 mg LiH (7,50 mmol) versetzt. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel im HV abgezogen und das Lithium Salz konnte als weißer Feststoff erhalten werden. Durch Sublimation konnte das Lithiumsalz noch weiter gereinigt werden.

^{19}F NMR (188.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ -77.94 (9 F, s, CF_3).

Zu einer Et_2O -Lösung des fluorierten Lithium-*tert*-butoxids (350 mg; 1,45 mmol) wurde **26** (300 mg; 0,66 mmol) als Feststoff hinzu gegeben. Nach wenigen Minuten wurde die violette Suspension filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Durch Kühlen einer gesättigten Hexan-Lösung auf -35 °C konnten violette Einkristalle von **35** erhalten werden.

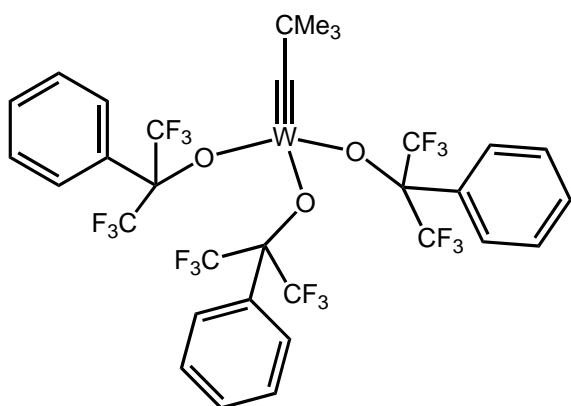
Isolierte Ausbeute: 74 %

^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.08 (9 H, s, $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 2.19 (1 H, ddd, $^2J_{\text{HH}} = 10$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 2.52 (1 H, ddd, $^2J_{\text{HH}} = 10$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 2.90 (3 H, s, OCH_3), 3.05 (1 H, m, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 3.25 (1 H, m, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 3.69 (3 H, s, OCH_3);

^{13}C NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 33.2 (s, $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 49.4 (s, CCMe_3), 58.7 (s, dme), 68.2 (s, dme), 75.5 (s, dme), 78.2 (s, dme), 84.8 (m, $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$), 121.2 (q, CF_3 , $J_{\text{CF}} = 294$ Hz), 121.8 (q, CF_3 , $J_{\text{CF}} = 294$ Hz), 315.8 (s, $^1J_{\text{CW}} = 252$ Hz, $\text{W}\equiv\text{C}$);

^{19}F NMR (376.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -71.1 (dez, $J_{\text{FF}} = 1.6$ Hz, CF_3), -71.5 (dez, $J_{\text{FF}} = 1.6$ Hz, CF_3).

Tris(hexafluorphenyl-tert-butoxy)(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) –
 $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}[\text{OCC}_6\text{H}_5(\text{CF}_3)_2]_3\}$ (**36**)



Für die Darstellung des Komplexes $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}[\text{OCC}_6\text{H}_5(\text{CF}_3)_2]_3\}$ wurde zunächst das Lithium Salz des hexafluorphenyl-*tert*-Butanolats isoliert. Das Hexafluorphenyl-*tert*-butanol (2,50 g; 10,24 mmol) wurde in Et₂O gelöst, auf -20 °C gekühlt und mit 1,1 eq. *n*BuLi (1,6 M in Et₂O; 7,0 ml; 11,3 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei -10 °C wurde das

Lösungsmittel im HV abgezogen und das Lithium Salz konnte als weißer Feststoff erhalten werden.

Zu einer Et₂O-Lösung des fluorierten Lithium-*tert*-butoxids (334 mg; 1,34 mmol) wurde **26** (200 mg; 0,45 mmol) als Feststoff hinzu gegeben. Nach wenigen Minuten wurde die gelbliche Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen, wobei **36** als gelbes Öl erhalten werden konnte.

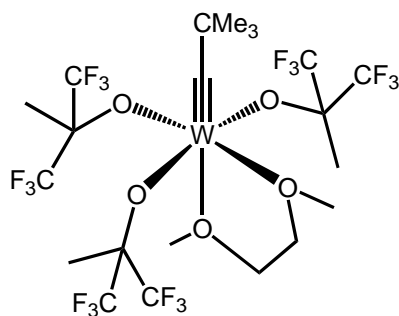
Isolierte Ausbeute: 70 %

¹H NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.27 (9 H, s, W≡CC(CH₃)₃), 6.93-7.08 (9 H, m, Ar-*H*), 7.66-7.70 (6 H, m, Ar-*H*);

¹³C NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 31.5 (s, CC(CH₃)₃), 52.3 (s, CMe₃), 88.0 (m, OCPh(CF₃)₂), 123.5 (q, CF₃, J_{CF} = 289 Hz), 127.5 (s, C-Ar), 129.1 (s, C-Ar), 130.7 (s, C-Ar), 132.0 (s, C-Ar), 307.2 (s, W≡C);

¹⁹F NMR (188.3 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -73.0 (s, CF₃).

Tris(hexafluor-tert-butoxy)(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI)(dme) -
 $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}[\text{OCCH}_3(\text{CF}_3)_2]_3(\text{dme})\}$ (**37**)



Für die Darstellung des Komplexes $\{\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}[\text{OCCH}_3(\text{CF}_3)_2]_3(\text{dme})\}$ wurde zunächst das Lithium Salz des hexafluorierten *tert*-Butanolats isoliert. Das Hexafluor-*tert*-butanol (1,20 g; 6,59 mmol) wurde in Hexan gelöst, auf -20 °C gekühlt und mit 1,2 eq. *n*-BuLi (1,6 M in Et₂O; 4,95 ml; 7,91 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei -10 °C wurde die Reaktionslösung filtriert und die Hexan-

Lösung auf die Hälfte eingengt. Das Lithium Salz konnte durch Auskristallisation bei -30 °C als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H NMR (400.1 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 1.26 (3 H, s, CH₃).

¹⁹F NMR (188.3 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ -81.27 (s, CF₃).

Zu einer Et₂O-Lösung des fluorierten Lithium-*tert*-butoxids (1,250 mg; 6,67 mmol) wurde **26** (1,00 g; 2,22 mmol) als Feststoff hinzu gegeben. Nach wenigen Minuten wurde die orange-gelbe Suspension filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Durch Kühlen einer gesättigten Hexan-Lösung auf -35 °C konnten gelbe Einkristalle von **37** erhalten werden.

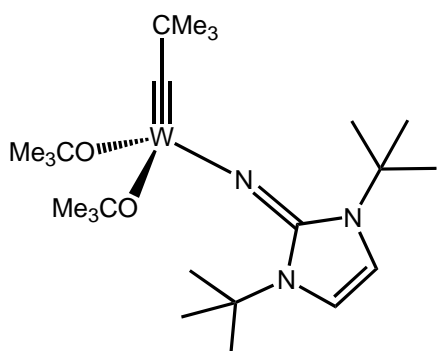
Isolierte Ausbeute: 77 %

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.98 (9 H, s, W≡CC(CH₃)₃), 1.84 (9 H, br, OCCH₃(CF₃)₂), 3.00 (4 H, br, O(CH₂)₂O), 3.34 (6 H, br, OCH₃);

¹³C NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 19.3 (q, OC(CH₃)(CF₃)₂, J_{CH} = 130 Hz), 34.7 (q, CC(CH₃)₃, J_{CH} = 127 Hz), 49.5 (s, CMe₃), 65.5 (br, dme), 72.1 (br, dme), 81.7 (m, OCMe(CF₃)₂), 124.9 (q, CF₃, J_{CF} = 290 Hz), 294.7 (s, W≡CC);

¹⁹F NMR (376.5 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -76.8 (s, CF₃).

Bis-tert-butoxy-1,3-di-tert-butylimidazolin-2-iminato(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) –
 $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_2(^t\text{BuImN})]$ (**38**)



Eine Toluol-Lösung von **18a** (173 mg, 0,860 mmol) wurde langsam zu dem Wolframalkylidin Komplex **34** (400 mg, 0,847 mmol) gegeben, welcher in einem 100 ml Schlenkrohr in 33 ml Toluol gelöst war. Nach 2 h wurde die orange-gelbe Suspension abfiltriert um alle unlöslichen Nebenprodukte zu entfernen. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, konnte das Produkt als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **38** konnten durch Kühlen einer gesättigten Diisopropylether-Lösung auf -35 °C erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 97 %

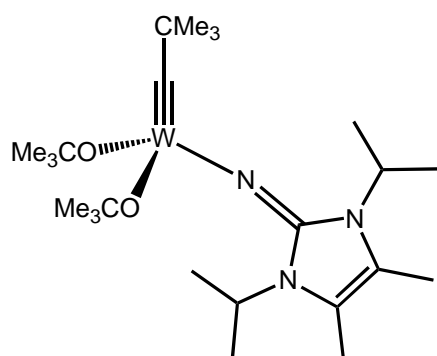
^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.43 (18 H, s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (9 H, s, $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 1.65 (18 H, s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 6.03 (2 H, s, CH);

^{13}C NMR (150.9 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 29.1 (s, NCCH_3), 33.5 (s, OCCH_3), 34.6 (s, CCCH_3), 50.5 (s, CCMe_3), 55.9 (s, NCMe_3), 77.5 (s, OCMe_3), 108.5 (s, $\text{NC}=\text{CN}$), 159.1 (s, NCN), 273.3 ($^1J_{\text{CW}} = 278$ Hz, s, $\text{W}\equiv\text{C}$);

CHN: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_2\text{W}$: C 48.57 %, H 7.98 %, N 7.08 %; gef.: C 47.96 %, H 7.88 %, N 6.52 %;

MS (EI): 593 (M).

Bis-tert-butoxy-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-iminato(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) – [Me₃CC≡W(OCMe₃)₂(ⁱPrImN)] (39)



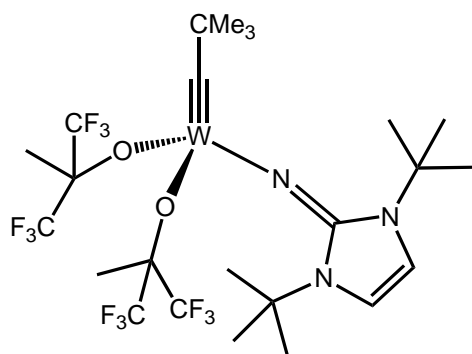
als gelber Feststoff isoliert werden.

Isolierte Ausbeute: 46 %

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.30 (12 H, d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, NCH(CH₃)₂), 1.43 (9 H, s, W≡CC(CH₃)₃), 1.58 (6 H, s, CH₃), 1.66 (18 H, s, OC(CH₃)₃), 4.52 (2 H, sept, NCH);

¹³C NMR (150.9 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 9.6 (s, CCH₃), 21.4 (s, NCH(CH₃)₂), 33.5 (s, OCCH₃), 34.9 (s, CCCH₃), 45.9 (s, NCHMe₂), 50.1 (s, CMe₃), 76.7 (s, OCMe₃), 115.8 (s, NC=CN), 159.8 (s, NCN), 270.7 (¹J_{CW} = 281 Hz, s, W≡C).

Bis(hexafluor-tert-butoxy)-1,3-di-tert-butylimidazolin-2-iminato(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) – {Me₃CC≡W[OCCH₃(CF₃)₂]₂(^tBuImN)} (40)



konnte das Produkt als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **40** konnten durch Kühlen einer gesättigten Diisopropylether-Lösung auf -35 °C erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 95 %

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.15 (9 H, s, W≡CC(CH₃)₃), 1.29 (18 H, s, NC(CH₃)₃), 1.96 (6 H, br, C(CH₃)(CF₃)₂), 5.94 (2 H, s, CH);

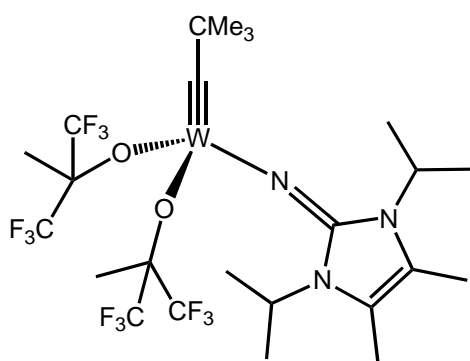
¹³C NMR (150.9 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 20.5 (s, OCCH₃), 28.7 (s, NCCH₃), 33.8 (s, CCCH₃),

50.8 ($^2J_{\text{CW}} = 38$ Hz, OCCH_3), 57.1 (s, NCCH_3), 81.7 (m, OCCF_3), 110.0 (s, NC=CN), 124.1 ($^1J_{\text{CF}} = 287$ Hz, q, CF_3), 124.8 ($^1J_{\text{CF}} = 287$ Hz, q, CF_3), 159.4 (s, NCN), 285.6 ($^1J_{\text{CW}} = 274$ Hz, s, $\text{W}\equiv\text{C}$);

^{19}F NMR (376.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -78.3 ($^4J_{\text{FF}} = 19$ Hz, 6 F, q, CF_3), -76.4 ($^4J_{\text{FF}} = 19$ Hz, 6 F, q, CF_3);

CHN: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{F}_{12}\text{O}_2\text{W}$: C 35.61 %, H 4.36 %, N 5.19 %; gef.: C 36.60 %, H 4.75 %, N 5.19 %.

Bis(hexafluor-tert-butoxy)-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-iminato(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) – {Me₃CC≡W[OCCH₃(CF₃)₂]₂(ⁱPrImN)} (41)



Eine Toluol-Lösung von **18b** (98 mg; 0,487 mmol) wurde langsam zu dem Wolframalkylidin Komplex **37** (430 mg, 0,485 mmol) gegeben, welcher in einem 100 ml Schlenkrohr in 23 ml Toluol gelöst war. Nach 10 min wurde die orange-gelbe Suspension abfiltriert um alle unlöslichen Nebenprodukte zu entfernen. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, konnte das

Produkt als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden.

Isolierte Ausbeute: 63 %

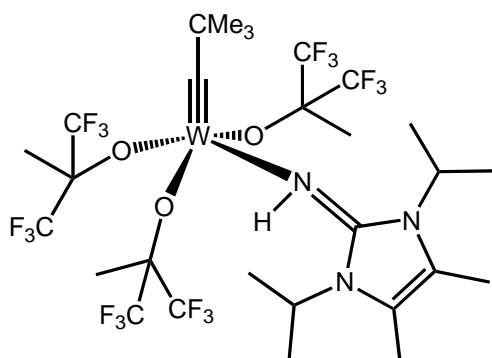
^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.14 (9 H, s, $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (12 H, d, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (6 H, s, CCH_3), 1.94 (6 H, br, $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$), 4.37 (2 H, sept, NCHMe_2);

^{13}C NMR (150.9 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 9.1 (s, CCH_3), 20.5 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.7 (s, OCCH_3), 33.8 (s, CCCH_3), 46.6 (s, NCHMe_2), 50.1 (s, CCCH_3), 81.0 (m, OCCF_3), 117.4 (s, NC=CN), 124.1 ($^1J_{\text{CF}} = 287$ Hz, q, CF_3), 124.4 ($^1J_{\text{CF}} = 287$ Hz, q, CF_3), 158.6 (s, NCN), 284.0 ($^1J_{\text{CW}} = 277$ Hz, s, $\text{W}\equiv\text{C}$);

^{19}F NMR (376.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -78.6 ($^4J_{\text{FF}} = 18$ Hz, 6 F, q, CF_3), -77.7 ($^4J_{\text{FF}} = 18$ Hz, 6 F, q, CF_3);

MS (EI): 809 (M).

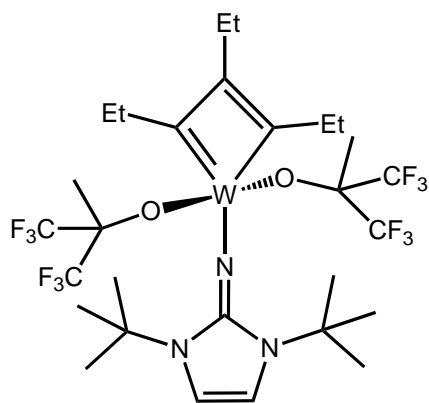
Tris(hexafluor-tert-butoxy)-1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-iminoimidazolin(2,2-dimethylpropylidin)wolfram(VI) – {Me₃CC≡W[OCCH₃(CF₃)₂]₃(ⁱPrImNH)} (42)



Bei der oben beschriebenen Reaktion zu Verbindung **41** konnte als Nebenprodukt ein Iminaddukt isoliert werden. Dabei reagierte das Imin **17b**, welches noch in der Reaktionslösung vorhanden war, mit dem Alkyldinkomplex **37**. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Diisopropylether-Lösung bei -35 °C erhalten.

¹H NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.31 (6 H, d, NCH(CH₃)₂), 1.40 (6 H, d, NCH(CH₃)₂), 1.49 (9 H, s, W≡CC(CH₃)₃), 2.11 (6 H, s, CCH₃), 4.89 (2 H, sept, NCHMe₂), 6.65 (9 H, br, C(CH₃)(CF₃)₂), 7.52 (1 H, s, NH).

Wolframacyclobutadien-Komplex {C₃Et₃W[OCCH₃(CF₃)₂]₂(^tBuImN)} (43)



10 eq. 3-Hexin (50 mg, 0.618 mmol) wurden bei RT zu einer Hexan-Lösung von **40** (49 mg, 0.062 mmol) gegeben, wobei die anfangs gelbe Reaktionslösung sofort rot wurde. Nach 30 sec wurde die rote Lösung auf -35 °C gekühlt und rote Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten erhalten werden.

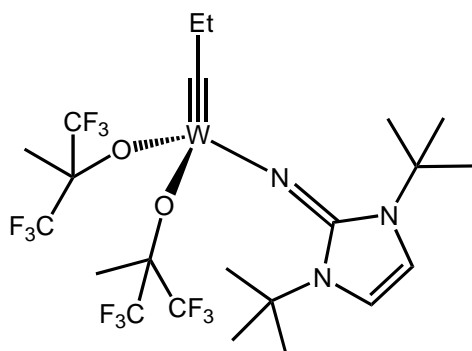
¹H NMR (400.1 MHz, Toluol-d₈, 24 °C): δ 0.84 (3 H, t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, C_βCH₂CH₃), 1.21 (18 H, s, NCCH₃), 1.62 (6

H, br, CCH₃), 1.68 (6 H, t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, C_αCH₂CH₃), 2.98 (2 H, q, ³J_{HH} = 7.6 Hz, C_βCH₂CH₃), 4.14 (4 H, q, ³J_{HH} = 7.6 Hz, C_αCH₂CH₃), 5.94 (2 H, s, CH);

¹³C NMR (150.9 MHz, Toluol-d₈, 24 °C): δ 12.3 (s, C_βCH₂CH₃), 16.0 (s, C_αCH₂CH₃), 17.9 (s, CCH₃), 22.9 (s, C_βCH₂CH₃), 29.9 (s, NCCH₃), 30.7 (s, C_αCH₂CH₃), 57.5 (s, NCCH₃), 79.6 (m, OCCF₃), 109.9 (s, NC=CN), 123.9 (s, C_βCH₂CH₃), 125.2 (¹J_{CF} = 291 Hz, q, CF₃), 149.1 (s, NCN), 241.8 (¹J_{CW} = 117 Hz, s, C_αCH₂CH₃);

¹⁹F NMR (376.5 MHz, Toluol-d₈, 24 °C): δ -77.3 (s, CF₃).

Bis(hexafluor-tert-butoxy)-1,3-di-tert-butylimidazolin-2-iminatopropylidinwolfram(VI) – {EtC≡W[OCCH₃(CF₃)₂]₂(^tBuImN)} (44)

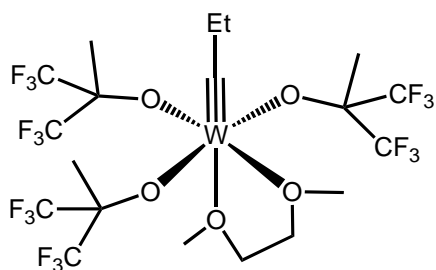


Zu einer Toluol-Lösung von **40** (60 mg; 0,074 mmol) wurden bei RT 13 eq. 3-Hexin (80 mg, 0,989 mmol) gegeben, wobei die Reaktionslösung unmittelbar nach der Zugabe des Alkins rot wurde. Nachdem die Lösung für 10 min bei RT gerührt hatte, wurden das Lösungsmittel und 3-Hexin bei 40 °C im HV für 3 h abgezogen. Der erhaltene gelb-braune Feststoff wurde aus Diisopropylether umkristallisiert.

¹H NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 24 °C): δ 0.94 (3 H, t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CCH₂CH₃), 1.29 (18 H, s, NCCH₃), 1.88 (6 H, br, CCH₃), 3.86 (2 H, q, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CCH₂CH₃), 5.96 (2 H, s, CH);

¹⁹F NMR (188.3 MHz, C₆D₆, 24 °C): δ -78.3 (⁴J_{FF} = 9.8 Hz, 6 F, q, CF₃), -76.4 (⁴J_{FF} = 9.8 Hz, 6 F, q, CF₃).

Tris-(hexafluor-tert-butoxy)propylidinwolfram(VI)DME – {EtC≡W[OCCH₃(CF₃)₂]₃(dme)} (45)



Zu einer Hexan-Lösung von **37** (15 mg; 0,017 mmol) wurden bei RT 12 eq. 3-Hexin (75 mg, 0,203 mmol) gegeben, wobei sich die anfangs orange Reaktionslösung innerhalb von 24 h entfärbte. Neben einem ausgefallenen weissen Niederschlag konnten bei -35 °C gelbe Einkristalle von **45** erhalten werden.

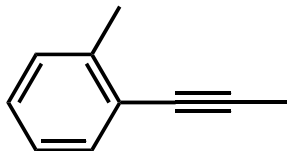
¹H NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 24 °C): δ 0.65 (3 H, t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CCH₂CH₃), 1.72 (9 H, s (br), CCH₃), 2.97 (4 H, br, OCH₂), 3.20 (6 H, br, OCH₃), 4.30 (2 H, q, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CCH₂CH₃);

¹³C NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 24 °C): δ 16.8 (s, CCH₂CH₃), 18.7 (s, CCH₃), 38.9 (s, CCH₂CH₃), 82.7 (m, OCCF₃), 123.5 (s, CF₃), 126.4 (s, CF₃), 286.5 (s, W=C);

¹⁹F NMR (376.5 MHz, C₆D₆, 24 °C): δ -76.9 (s, 12 F, CF₃), -79,2 (s, 6 F, trans-DME-CF₃).

4.7 Synthesevorschriften der Substrate für die Alkinmetathese

1-(2-Methylphenyl)-propin (**49**)



Eine THF-Lösung von 1-(2-Methylphenyl)-ethin (1,00 g; 8,6 mmol) wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 2,1 eq. MeLi (1,6 M in Hexan; 18,1 mmol) versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 30 min bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt hat, wurden 2,1 eq. MeI (1,15 ml; 18,1 mmol) hinzugefügt und die Umgebungstemperatur langsam auf RT erhöht. Die Reaktion wurde mit H_2O gequentscht und das Produkt mit Hexan extrahiert. Nach einer wässrigen Aufarbeitung der organischen Phase konnte das Produkt als farbloses Öl erhalten werden.

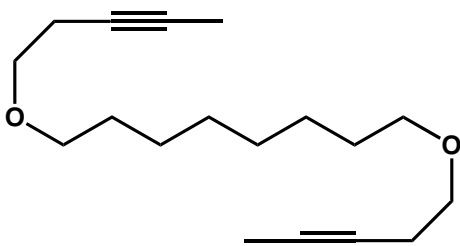
Isolierte Ausbeute: 66 %

^1H NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 1.70 (3 H, s, CCH_3), 2.41 (3 H, s, CH_3), 6.96 (3 H, m, ArH), 7.50 (1 H, m, m-ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 4.6 (s, $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$), 21.3 (s, CCH_3), 79.9 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 90.4 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 125.1 (s, Ar), 126.4 (s, Ar), 128.3 (s, Ar), 130.1 (s, Ar), 132.8 (s, Ar), 140.6 (s, ipso- CCH_3);

CHN: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$: C 92.26 %, H 7.74 %; gef.: C 92.38 %, H 6.98 %.

6,15-Dioxaecosa-2,18-diin (**73**)



Das Diin **73** wurde mittels einer Williams-Veretherung [124] dargestellt. Frisch destilliertes 3-Pentin-1-ol (11,0 g; 130.8 mmol) wurde in 30 ml THF gelöst und mehrere Male entgast. Zu dieser Lösung wurde Natrium (1,0 g; 43 mmol) gegeben und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde zu dem resultierenden Natrium Salz eine THF-Lösung von 1,8-Dibromooctan (1,0 g; 15 mmol) hinzugefügt und die Reaktionslösung ü.N. refluxiert. Die abgekühlte Suspension wurde mit 100 ml H_2O versetzt und das Produkt mit 60 ml Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde mehrmals mit 25 ml H_2O ausgeschüttelt und anschließend getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im HV konnte das Produkt als gelbes Öl erhalten werden.

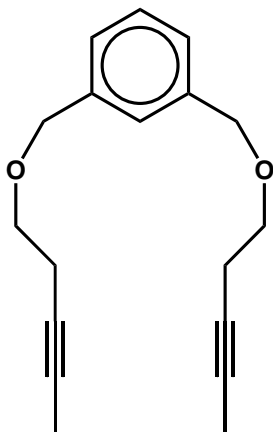
Isolierte Ausbeute: 65 %

^1H NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 1.22 (8 H, br, CH_2), 1.48 (4 H, br, CH_2), 1.54 (6 H, t, CH_3), 2.42 (4 H, tq, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.25 (4 H, t, OCH_2), 3.45 (4 H, t, OCH_2);

^{13}C NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 3.4 (s, CH_3), 20.7 (s, CH_2), 26.6 (s, CH_2), 29.8 (s, CH_2), 30.2 (s, CH_2), 70.0 (s, OCH_2), 71.1 (s, OCH_2), 76.5 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 76.6 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$);

CHN: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$: C 77.65 %, H 10.86 %; gef.: C 77.50 %, H 10.76 %.

m-Xylyl-di(oxapent-3-in) (**82**)



Die Darstellung des Diins **82** konnte durch eine Williams-Veretherung[] erfolgen. Frisch destilliertes 3-Pentin-1-ol (1,8 g; 20,9 mmol) wurde in 12 ml THF gelöst und mehrere Male entgast. Zu dieser Lösung wurde Natrium (0,4 g; 17,4 mmol) gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde zu dem resultierenden Natrium Salz eine THF-Lösung von Dibrom-*m*-xylol (2,4 g; 9,1 mmol) hinzugefügt und die Reaktionslösung für 4 h refluxiert. Die abgekühlte Suspension wurde mit 50 ml H_2O versetzt und das Produkt mit 30 ml Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde

mehrmals mit H_2O ausgeschüttelt und anschließend getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im HV wurde das Rohprodukt in Form eines gelben Öls erhalten.

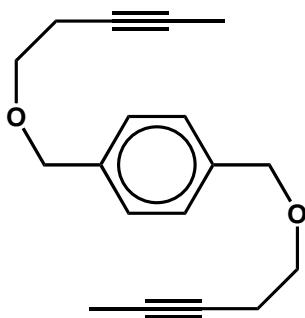
Isolierte Ausbeute: 91 %

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.77 (6 H, t, $^5J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH_3), 2.44 (4 H, tq, CCH_2), 3.54 (4 H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_2), 4.54 (4 H, s, OCH_2), 7.28 (4 H, m, ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 4.6 (s, CH_3), 21.3 (s, CCH_2), 70.0 (s, OCH_2), 73.9 (s, OCH_2), 77.0 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 77.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 128.1 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-C), 139.6 (s, Ar-C);

CHN: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 79.96 %, H 8.20 %; gef.: C 79.57 %, H 8.26 %.

p-Xylyl-di(oxapent-3-in) (**84**)



Die Synthese des Diins **84** erfolgte in Analogie zur Verbindung **82**.

Eingesetzte Stoffmengen:

Dibrom-*p*-xylol:

1,9 g; 6,8 mmol in 10 ml THF - Natrium: 0,4 g; 17,4 mmol -

3-Pentin-1-ol:

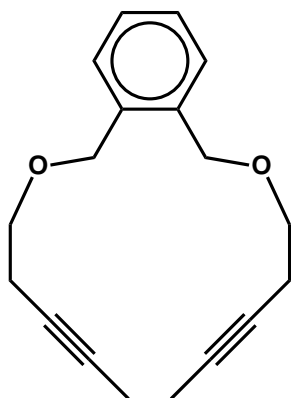
1,8 g; 20,9 mmol

Isolierte Ausbeute: 68 % als weisser Feststoff

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.78 (6 H, t, CH_3), 2.43 (4 H, tq, CCH_2), 3.54 (4 H, t, CH_2), 4.54 (4 H, s, OCH_2), 7.32 (4 H, s, ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 3.5 (s, CH_3), 20.1 (s, CCH_2), 68.7 (s, OCH_2), 72.6 (s, OCH_2), 75.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 77.4 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 127.8 (s, Ar-C), 137.6 (s, Ar-C);
 CHN: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 79.96 %, H 8.20 %; gef.: C 79.94 %, H 8.40 %.

o-Xylyl-di(oxapent-3-in) (**86**)



Die Synthese des Diins **86** erfolgte in Analogie zur Verbindung **82**.

Eingesetzte Stoffmengen:

Dibrom-*o*-xylol:

4,6 g; 17,5 mmol in 30 ml THF - Natrium: 0,8 g; 35,0 mmol -

3-Pentin-1-ol:

3,5 g; 41,6 mmol

Isolierte Ausbeute: 89 % als farbloses Öl

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.78 (6 H, t, CH_3), 2.43 (4 H, tq, CCH_2), 3.56 (4 H, t, CH_2), 4.63 (4 H, s, OCH_2), 7.31 (4 H, m, ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 3.5 (s, CH_3), 20.1 (s, CCH_2), 69.0 (s, OCH_2), 70.6 (s, OCH_2), 75.9 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 76.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 127.8 (s, Ar-C), 128.7 (s, Ar-C), 136.4 (s, Ar-C);

CHN: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 79.96 %, H 8.20 %; gef.: C 79.97 %, H 8.03 %.

4.8 Synthesevorschriften für Alkinmetathese-Reaktionen

4.8.1 Synthesevorschriften für die Alkinkreuzmetathese

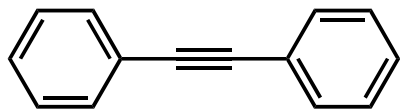


Zu einer Hexan-Lösung von **40** (17,0 mg; 21 μ mol; 1 mol%) wurden 3,5 ml einer Hexan-Lösung von 3-Heptin (202,0 mg; 2,0 mmol) gespritzt und für wenige Minuten bei RT gerührt, wobei sich die anfangs gelbe Reaktionslösung sofort verdunkelte. Diese Lösung wurde mittels GC untersucht, wobei sich ein statistisches Verhältnis von 3-Hexin, 3-Heptin und 4-Oktin (1:2:1) feststellen ließ.

Ein analoges Ergebnis ergab sich bei der NMR spektroskopischen Analyse dieser Reaktion. Hierfür wurden 30 mg 3-Heptin (0,31 mmol) in C_6D_6 gelöst und zu einer Lösung von **26** (2,4 mg; 3,1 μ mol; 1 mol%) gegeben. Das aufgenommene 1H NMR-Spektrum zeigte wiederum, dass 3-Hexin, 3-Heptin und 4-Oktin im Verhältnis 1 : 2 : 1 vorliegen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Homodimerisierungsmetathese (AAV-I):

Eine Hexan-Lösung des Substrates (2,3 mmol) wurde zu einer Hexan-Lösung von **40** (18,0 mg; 23 μ mol; 1 mol%) gespritzt und bei einem verminderten Druck von 350 mbar gerührt, wobei mittels Wasserbad die Umgebungstemperatur konstant bei 25 °C gehalten wurde. Der Unterdruck ermöglichte das kontinuierliche Entfernen von 2-Butin aus der Reaktionslösung. Bei Zugabe des Substrates verdunkelte sich die Reaktionslösung schlagartig. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung über Aluminiumoxid filtriert um den Katalysator abzutrennen. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, konnte das Dimerisierungs-produkt in quantitativen Ausbeuten in reiner Form erhalten werden.

Diphenylacetylen (48)

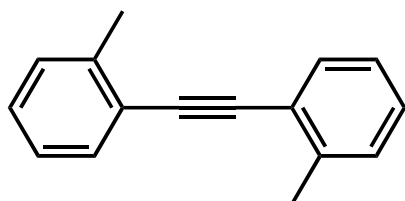
Nach AAV-I wurde Diphenylacetylen (Tolan) als weißer Feststoff erhalten.

Isolierte Ausbeute: 100 %

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 7.34 (6 H, m, Ar), 7.53 (4 H, m, Ar);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 89.4 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 123.3 (s, Ar), 128.3 (Ar), 131.6 (s, Ar);

CHN: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$: C 94.34 %, H 5.66 %; gef.: C 94.24 %, H 5.95 %.

Bis(2-methylphenyl)acetylen (50)

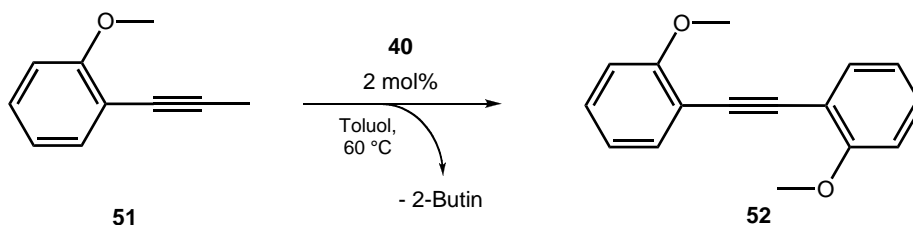
Nach AAV-I wurde Bis(2-methylphenyl)acetylen **50** als farbloses Öl erhalten.

Isolierte Ausbeute: 100 %

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.53 (3 H, s, CH_3), 2.53 (3 H, s, CH_3), 7.23 (6 H, m, ArH), 7.50 (1 H, m, m-ArH), 7.53 (1 H, m, m-ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 20.9 (s, CCH_3), 92.3 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 123.4 (s, Ar), 125.6 (s, Ar), 128.2 (s, Ar), 129.5 (s, Ar), 131.9 (s, Ar), 140.0 (s, ipso- CCH_3);

CHN: ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$: C 93.16 %, H 6.84 %; gef.: C 92.45 %, H 7.47 %.

1,2-Bis(2-methoxyphenyl)ethin (52)

Nach AAV-I wurde 1,2-Bis(2-methoxyphenyl)ethin **52** als farbloses Öl erhalten.

Isolierte Ausbeute: 40 %, brsm: 72 %

^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 3.93 (6 H, s, CH_3), 6.89 (2 H, dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, ArH), 6.93 (2 H, ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, ArH), 7.29 (2 H, ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$

Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, ArH), 7.53 (2 H, ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.4$ Hz, ArH);

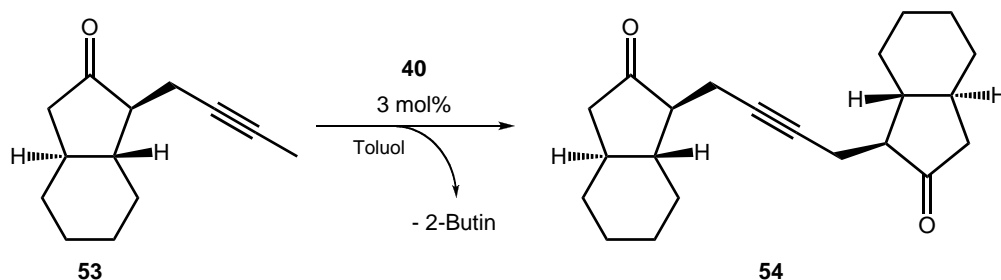
^{13}C NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 55.9 (s, CCH_3), 89.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 110.7 (s, Ar), 112.8 (s, Ar), 120.4 (s Ar), 129.6 (s, Ar), 133.6 (s, Ar), 159.9 (s, Ar);

IR (pur): ν [cm^{-1}] = 2999 (w), 2964 (w), 2833 (w), 1598 (m), 1574 (m), 1498 (s), 1464 (s), 1456 (m), 1432 (s), 1300 (w), 1292 (w), 1274 (s), 1241 (s), 1185 (m), 1163 (m), 1115 (s), 1047 (m), 1020 (s), 937 (w), 766 (w), 750 (vs);

MS (EI): m/z (%) = 239 (17), 238 (100) $[\text{M}]^+$, 237 (30), 223 (22), 221 (13), 207 (10), 165 (18), 152 (12), 131 (26), 112 (8), 89 (6), 82 (8), 76 (8);

HRMS (EI): m/z = 238.0995, ber. monoisotopische Masse für $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2]^+$: 238.0994.

S,S,S',S'-Bis(7-bicyclononan-8-on)-2-butin (**54**)



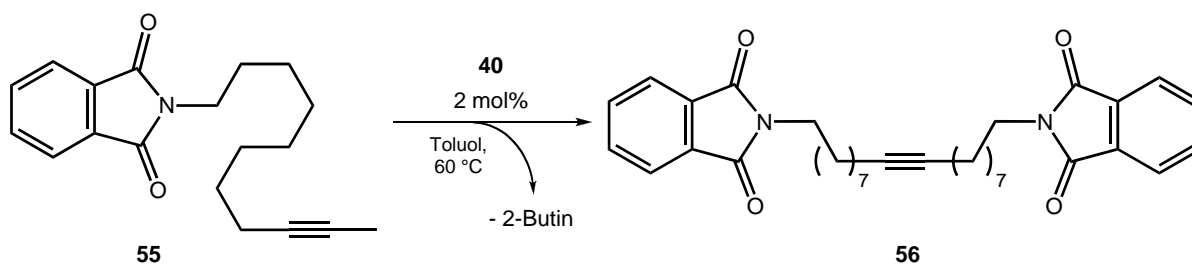
Nach AAV-I wurde **54** als weisser Feststoff erhalten.

Isolierte Ausbeute: 78 %

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.13-1.58 (12 H, m), 1.82 (8 H, m), 2.02 (4 H, dd), 2.33-2.49 (6 H, m);

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 16.6, 26.1, 26.3, 30.4, 31.4, 41.2, 44.7, 47.4, 54.1, 78.5, 217.4;

MS (EI): m/z (%) = 326 (4) $[\text{M}]^+$, 244 (36), 191 (16), 192 (100), 189 (18), 188 (12), 175 (5), 149 (20), 137 (12), 121 (9), 108 (15), 107 (52), 105 (9), 95 (64), 94 (76), 93 (10), 91 (22), 81 (12), 79 (19), 77 (10), 67 (21), 55 (12), 41 (19).

1,18-Bis(phthalimid)octadec-9-in (56)

Nach AAV-I wurde **56** als weisser Feststoff erhalten. Die isolierte Ausbeute bei 60 °C beträgt 40 % bzw. 64 % brsm.

Homodimerisierungsmetathese von 1-Phenylpropin an einem Rotationsverdampfer:

Eine Hexan-Lösung von 1-Phenylpropin (220 mg; 1,9 mmol) und **40** (15,4 mg; 19 µmol; 1 mol%) wurde bei 350 mbar an einem Rotationsverdampfer gehängt und für 30 min bei RT gerührt. Filtration der Reaktionslösung über Aluminiumoxid und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels im HV ermöglichte die Isolierung von Diphenylacetylen (Tolan) in 86 % Ausbeute.

Homodimerisierungsmetathese von 1-(2-Methylphenyl)propin bei erhöhter Temperatur:

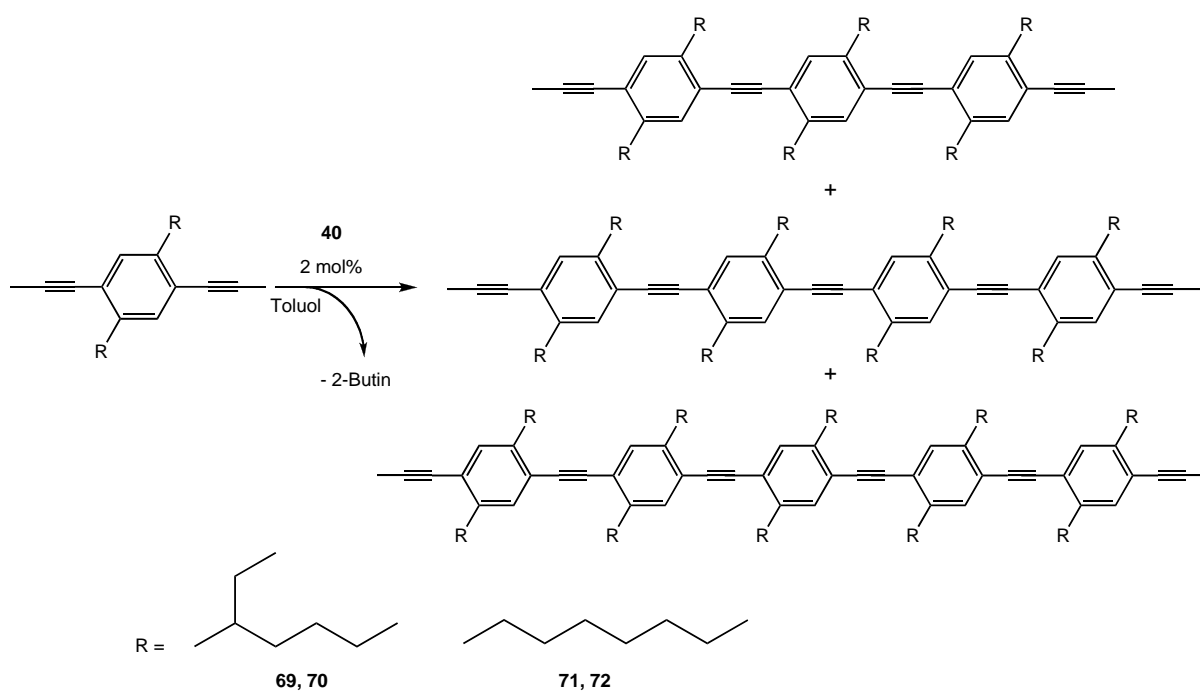
Eine Hexan-Lösung von 1-(2-Methylphenyl)propin (112 mg; 0,86 mmol) und **40** (7,0 mg; 8,6 µmol; 1 mol%) wurde auf 60 °C erwärmt und bei 350 mbar 30 min gerührt. Filtration der Reaktionslösung über Aluminiumoxid und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels im HV ermöglichte die Isolierung des reinen Produktes in 100 % Ausbeute.

Vergleich der katalytischen Aktivität von 40 mit [W(CCM₃)(OCMe₃)₃] (34) und {W(CCM₃)[OCMe(CF₃)₂]₃(dme)} (37):

Um die katalytische Aktivität von **40** mit dem am häufigsten eingesetzten Katalysator in der Alkinmetathese **34** zu vergleichen, wurden die Homodimerisierungsmetathesen von 1-Phenylpropin und 1-(2-Methylphenyl)propin untersucht. Die Homodimerisierung des Phenylpropins wurde zudem mit {W(CCM₃)[OCMe(CF₃)₂]₃(dme)} **37** durchgeführt. Die Reaktionen wurden unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt, d.h. RT, verminderter Druck (350 mbar), 1 mol% Katalysatorkonzentration und identische Stoffmengen. Der Umsatz der jeweiligen Reaktion wurde mittels GC verfolgt. Jede

Probenentnahme erfolgte im Argongegenstrom bei Normaldruck und erforderte jeweils 4 min Vorbereitungszeit, wodurch sich die Reaktionszeit im Vergleich zu den oben erwähnten Reaktionen verlängerte.

4.8.2 Synthesevorschriften für die Acyclische-Diin-Metathese-Polymerisation



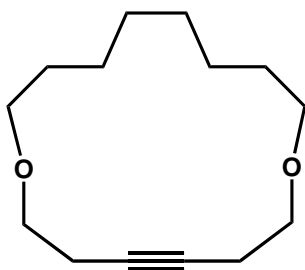
Die ADIMET-Oligomerisierungen zu den Oligomerengemischen **70** und **72** erfolgte jeweils mit 1 mmol des Diins und 16,2 mg von **40** (2 mol%) in Toluol bzw. Hexan bei Raumtemperatur und einem verminderten Druck von 350 mbar. Nach zwei Stunden wurden die Oligomerengemische in Form eines gelben, fluoreszierten Öles (**70**) bzw. als gelber Feststoff (**72**) erhalten.

4.8.3 Synthesevorschriften für die Ringschluss-Alkinmetathese (RCAM)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Ringschlussmetathese Reaktionen (AAV-II):

Eine Hexan-Lösung des Substrates wurde zu einer Hexan-Lösung von **40** (2 mol%) (3,0 - 4,5 mM) gespritzt und bei einem verminderten Druck (250 – 350 mbar) gerührt, wobei mittels Wasserbad die Umgebungstemperatur konstant bei 25 °C gehalten wurde. Nach 2 h wurde die Lösung über Aluminiumoxid filtriert um den Katalysator abzutrennen. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, konnte das reine Produkt nach einer Flash Chromatographie (Hexan/Ethylacetat in verschiedenen Verhältnissen als Laufmittel) erhalten werden.

5,14-Dioxacyclohexadecin (**64**)



Nach AAV-II wurde 5,14-Dioxacyclohexadecin in Form eines farblosen Sirups erhalten.

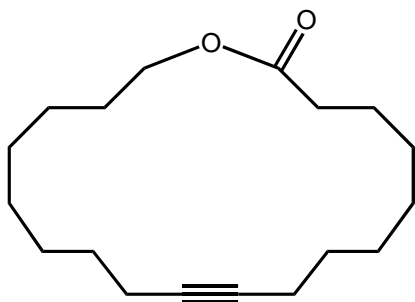
Isolierte Ausbeute: 95 %

^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.45 (4 H, m, CH_2), 1.54 (4 H, m, CH_2), 1.65 (4 H, m, CH_2), 2.27 (4 H, tt, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.25 (4 H, t, OCH_2), 3.31 (4 H, t, OCH_2);

^{13}C NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 20.9 (s, CH_2), 24.8 (s, CH_2), 27.7 (s, CH_2), 29.3 (s, CH_2), 69.1 (s, OCH_2), 70.0 (s, OCH_2), 79.0 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$);

HR-MS (ESI): m/z 247.168 $[\text{M} + \text{Na}]^+$;

GC-MS: m/z 223 (M^-), 209 ($\text{M} - \text{CH}_2^+$), 195 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$), 181 ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$), 165 ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$), 151 ($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$), 137 ($\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$), 123 ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$), 109 ($\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$), 96 ($\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$), 81 ($\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$), 69 ($\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$), 55 ($\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2$), 41 ($\text{M} - \text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2$).

1-Oxacyclononadec-10-in-19-on (**66**)

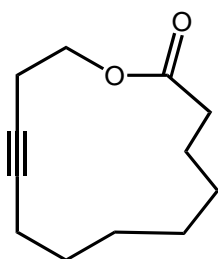
Nach AAV II wurden 113 mg (0,34 mmol) des Diin **65** mit 5,5 mg **40** (2 mol%) für 2 h bei Raumtemperatur in einer 4,5 mM Hexanlösung gerührt. Das Cycloalkin **66** konnte in Form eines farblosen Öls erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 71 %

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.26 - 1.46 (18 H, m, CH_2), 1.65 (4 H, m, CH_2), 2.18 (4 H, br, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 2.33 (2 H, t, CCH_2), 4.12 (2 H, t, OCH_2);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 18.5 (CH_2), 18.6 (CH_2), 25.4 (CH_2), 26.3 (CH_2), 28.1 (CH_2), 28.4 (CH_2), 28.7 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.4 (CH_2), 35.0 (CH_2), 64.4 (OCH_2), 80.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 80.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 174.1 ($\text{C}=\text{O}$);

GC-MS (EI): m/z 278.24 (M).

1-Oxacyclotridec-4-in-13-on (**78**)

Nach AAV II wurde das Cycloalkin **78** nach 3 h bei 40 °C in einer 2,0 mM Hexanlösung in Form eines farblosen Öls erhalten.

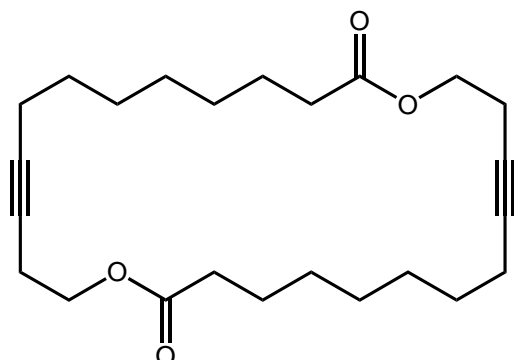
Isolierte Ausbeute: 94 %

^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.26 - 1.48 (8 H, m, CH_2), 1.61 - 1.75 (2 H, m, CH_2), 2.08 (2 H, m, CH_2), 2.39 - 2.29 (2 H, m, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 2.41 - 2.48 (2 H, m, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 4.10 (2 H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, OCH_2);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 18.8 (CH_2), 19.3 (CH_2), 24.6 (CH_2), 26.7 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.6 (CH_2), 34.5 (CH_2), 62.6 (OCH_2), 76.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 82.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 173.9

(C=O).

1,14-Dioxacyclohexaeico-4,17-in-26-on (**79**)



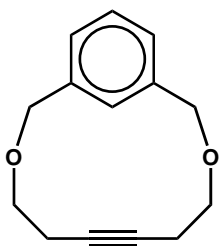
Nach AAV II wurde das Cycloalkin **79** nach 2 h bei Raumtemperatur in einer 4,5 mM Hexanlösung in Form eines weissen Feststoffes erhalten.

Isolierte Ausbeute: 78 %

^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.31 - 1.51 (16 H, m, CH_2), 1.67 (4 H, m, CH_2), 2.14 (4 H, m, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 2.33 (4 H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 2.49 (4 H, m, CCH_2), 4.14 (4 H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, OCH_2);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 18.6 (CH_2), 19.4 (CH_2), 25.2 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.8 (CH_2), 28.9 (CH_2), 29.1 (CH_2), 34.5 (CH_2), 62.5 (OCH_2), 80.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 81.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 173.6 (C=O);

MS (EI): m/z (%) = 411 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

m-Xylol-Cyclophan (**71**)

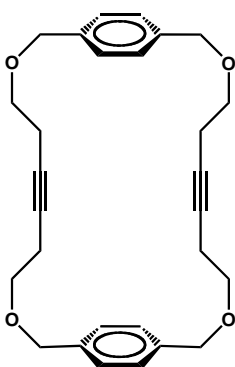
Nach AAV-II wurde das *m*-Xylol-Cyclophan **71** als weißer Feststoff erhalten. Durch Abkühlen einer Hexan-Lösung von **71** auf 4 °C konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 93 %

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.45 (4 H, tt, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.65 (4 H, t, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, OCH_2), 4.65 (4 H, s, OCH_2), 7.03 (2 H, d(q), ArH), 7.27 (1 H, m, ArH), 8.30 (1 H, s(q), ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 20.9 (s, CH_2), 68.9 (s, OCH_2), 71.1 (s, OCH_2), 79.5 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 124.5 (s, Ar-C), 125.0 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 139.7 (s, ipso-C);

CHN: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C 77.75 %, H 7.46 %; gef.: C 77.66 %, H 7.70 %.

p-Xylol-Cyclophan (**73**)

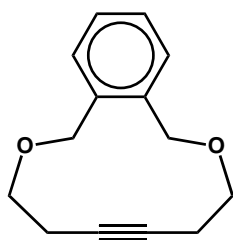
Nach AAV-II wurde das *p*-Xylol-Cyclophan **73** als Dimer in Form eines weißen Feststoffes dargestellt. Durch Abkühlen einer CHCl_3 -Lösung von **38** auf -28 °C konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Isolierte Ausbeute: 68 %

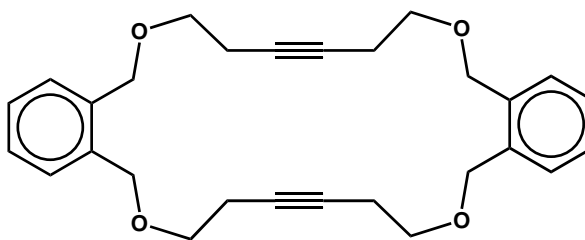
^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.45 (8 H, tt, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.51 (8 H, t, OCH_2), 4.55 (8 H, s, OCH_2), 7.28 (8 H, s, ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 20.3 (s, CH_2), 68.3 (s, OCH_2), 72.6 (s, OCH_2), 78.2 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 127.7 (s, Ar-C), 137.7 (s, ipso-C);

CHN: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C 77.75 %, H 7.46 %; gef.: C 77.75 %, H 8.10 %.

o-Xylol-Cyclophan (**75**) und Dimer (**76**)

+



Nach AAV-II wurde ein Produktgemisch aus **75** und **76** erhalten. Durch fraktionierende Kristallisation aus Hexan und CHCl_3 konnten die Stoffe isoliert werden. Durch Abkühlen einer CHCl_3 -Lösung von **75** auf 4 °C konnten farblose Einkristalle für die

Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeuten: **75** 24 %, **76** 76 %

Cyclophan **75**:

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.41 (4 H, tt, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.73 (4 H, t, OCH_2), 4.87 (4 H, s, OCH_2), 7.33 (4 H, m, ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 21.2 (s, CH_2), 68.4 (s, OCH_2), 71.7 (s, OCH_2), 80.9 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 128.1 (s, Ar-C), 130.1 (s, Ar-C), 138.5 (s, ipso-C);

CHN: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C 77.75 %, H 7.46 %; gef.: C 77.54 %, H 7.66 %;

MS (ESI): m/z 239.1 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

Cyclophan **76**:

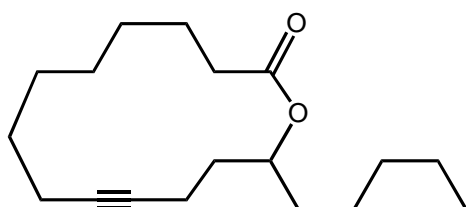
^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.50 (4 H, tt, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.62 (4 H, t, OCH_2), 4.68 (4 H, s, OCH_2), 7.33 (4 H, m, ArH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 19.6 (s, CH_2), 68.5 (s, OCH_2), 70.3 (s, OCH_2), 77.7 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 127.3 (s, Ar-C), 128.5 (s, Ar-C), 135.9 (s, ipso-C);

CHN: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C 77.75 %, H 7.46 %; gef.: C 77.12 %, H 7.30 %;

MS (ESI): m/z 456.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

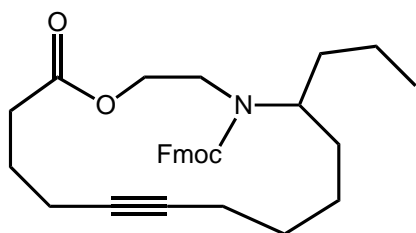
Octadec-9-in-13-olid (90)



Nach AAV-II wurde das Makrolid **90** aus dem Diin **89** (20 mg; $6,0 \cdot 10^{-6}$ mol) in 20 ml Hexan (3,0 mM) mit **40** (1,0 mg; 2 mol%) erhalten.

^1H NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 0.88 (3 H, t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH_3), 1.17 – 1.78 (22 H, m, CH_2), 2.08 – 2.19 (4 H, m, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 2.27 (2 H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, OCCH_2), 4.93 (1 H, tt, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, OCH);

^{13}C NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 14.0 (CH_2), 15.1 (CH_2), 18.7 (CH_2), 22.5 (CH_2), 24.9 (CH_2), 25.7 (CH_2), 28.7 (CH_2), 28.8 (CH_2), 29.1 (CH_2), 31.7 (CH_2), 33.6 (CH_2), 33.7 (CH_2), 33.9 (CH_2), 34.6 (CH), 73.1 (OCH_2), 79.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 80.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 173.4 (C=O).

N-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-5-propyl-1-oxa-4-azacyclopentadec-10-in-15-on (**93**)

Nach AAV II wurde das Diin **92** (60,0 mg; 0,11 mmol) in 50 Toluol mit **40** (2 mg; 2 mol%) bei RT für 2 h gerührt und das Makrolid **93** in 74 % isolierter Ausbeute erhalten.

^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 0.68 – 2.23 (21 H, m), 2.50 (2 H, m), 3.07 (1 H, bs), 3.89 – 4.08 (1 H), 4.23 (1 H, bs), 4.52 (1 H, q, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 4.66 (1 H, q, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 7.27 – 7.39 (4 H, m), 7.57 (2 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), 7.74 (2 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz);

^{13}C NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 13.9 (s), 14.0 (s), 17.0 (s), 18.6 (s), 19.6 (s), 22.6 (s), 22.7 (s), 26.0 (s), 26.1 (s), 29.0 (s), 31.5 (s), 33.9 (s), 35.3 (s), 47.4 (s), 47.6 (s), 63.8 (s), 66.3 (s), 78.8 (s), 79.1 (s), 83.0 (s), 119.3 (s), 124.7 (s), 127.0 (s), 127.5 (s), 127.6 (s), 141.5 (s), 144.0 (s), 144.1 (s), 144.2 (s), 173.4 (s, C=O).

4.9 Kristallographische Tabellen

	29	30	32
Summenformel	C ₅₀ H ₈₁ Br ₃ Li ₆ O ₁₀	C ₉₅ H ₁₃₇ O ₁₃ W ₂	C ₃₈ H ₆₉ N ₉ W
Molekulargewicht	1123.49	1854.75	835.86
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	Pnma	P $\bar{1}$	Cc
Kristallgröße [mm ³]	0.11 · 0.36 · 0.42	0.46 · 0.19 · 0.14	0.10 · 0.18 · 0.20
a [Å]	12.261(2)	15.1291(16)	10.7240(8)
b [Å]	17.928(3)	18.1108(19)	20.6443(16)
c [Å]	26.560(6)	20.604(2)	19.0361(14)
α [°]	90	64.546(6)	90
β [°]	90	69.215(6)	98.534(3)
γ [°]	90	65.725(6)	90
V [Å ³]	5838.3(19)	4536.7(8)	4167.7(5)
Z	4	4	4
ber. Dichte [g/cm ³]	1.278	2.716	1.332
μ [mm ⁻¹]	2.121	5.184	2.808
T [K]	193(2)	133(2)	133(2)
Diffraktometer	Bruker SMART	Bruker SMART	Bruker SMART
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Thetabereich [°]	1.4 – 30.5	1.31 – 28.54	2.0 – 30.5
gem. Reflexe	65722	46636	43750
unabh. Reflexe ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	9150	22667	12486
R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0627	0.0428	0.0261
wR2 mit den gesamten Daten	0.1521	0.0959	0.0518
GOF	1.06	0.873	1.03
Restelektronendichte [e/ Å ³] min/max	-1.06 / 1.19	-1.561 / 1.767	-0.83 / 1.65
Strukturlösung	S. Randoll	S. Randoll	S. Randoll
Strukturname	sbee2b	sbee5a	sbee1a

	33	34	35
Summenformel	C ₂₉ H ₅₄ N ₆ O _{0.50} W	C ₁₇ H ₃₆ O ₃ W	C ₁₇ H ₁₉ ClF ₁₈ O ₄ W
Molekulargewicht	678.63	472.31	848.62
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Kristallgröße [mm ³]	0.45 · 0.17 · 0.12	0.20 · 0.18 · 0.05	0.35 · 0.18 · 0.16
a [Å]	11.1864(8)	9.9821(10)	10.7756(5)
b [Å]	12.6929(10)	13.6032(14)	10.5201(5)
c [Å]	12.9825(10)	30.815(3)	23.1973(10)
α [°]	86.211(3)	90	90
β [°]	74.727(3)	90.022(3)	101.1700(10)
γ [°]	75.704(3)	90	90
V [Å ³]	1723.2(2)	4184.4(8)	2579.8(2)
Z	2	8	4
ber. Dichte [g/cm ³]	1.308	1.499	2.185
μ [mm ⁻¹]	3.378	5.528	4.736
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Diffraktometer	Bruker SMART	Bruker SMART	Bruker SMART
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Thetabereich [°]	1.63 – 30.53	0.66 – 30.58	1.79 – 28.29
gem. Reflexe	36359	179826	46874
unabh. Reflexe ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	10406	12832	6392
R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0211	0.0326	0.0163
wR2 mit den gesamten Daten	0.0563	0.0669	0.0389
GOF	1.089	1.068	1.055
Restelektronendichte [e/ Å ³] min/max	-1.101 / 2.006	-1.514 / 1.846	-0.474 / 1.244
Strukturlösung	S. Randoll	C. Hrib / P. Jones	C. Hrib / P. Jones
Strukturname	sbee4a	steph80	steph68

	37	38	40
Summenformel	C ₂₁ H ₂₈ F ₁₈ O ₅ W	C ₂₄ H ₄₇ N ₃ O ₂ W	C ₂₄ H ₃₄ F ₁₂ N ₃ O ₂ W
Molekulargewicht	886.28	593.50	808.39
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	Pna2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c
Kristallgröße [mm ³]	0.23 · 0.15 · 0.14	0.15 · 0.08 · 0.08	0.36 · 0.28 · 0.26
a [Å]	22.6142(17)	10.5977(8)	12.0455(6)
b [Å]	10.6634(8)	11.6455(8)	25.1883(12)
c [Å]	12.4347(10)	22.844(2)	20.5245(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	102.8710(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2998.6(4)	2819.3(4)	6070.8(5)
Z	4	4	8
ber. Dichte [g/cm ³]	1.963	1.398	1.769
μ [mm ⁻¹]	3.995	4.119	3.906
T [K]	193(2)	100(2)	133(2)
Diffraktometer	Bruker SMART	Bruker SMART	Bruker SMART
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Thetabereich [°]	1.80 – 28.70	2.50 – 27.87	1.30 – 30.54
gem. Reflexe	38790	48991	128569
unabh. Reflexe (I ₀ > 2σ(I ₀))	7725	6714	18524
R1 mit I ₀ > 2σ(I ₀)	0.0418	0.0266	0.0269
wR2 mit den gesamten Daten	0.1038	0.0459	0.0588
GOF	1.005	1.061	1.039
Restelektronendichte [e/ Å ³] min/max	-1.382 / 3.848	-0.994 / 0.717	-0.898 / 1.183
Strukturlösung	C. Hrib	C. Hrib / P. Jones	C. Hrib / P. Jones
Strukturname	steph75	steph81	steph73

	42	43	44
Summenformel	C ₂₈ H ₃₉ F ₁₈ N ₃ O ₃ W	C ₂₈ H ₄₁ F ₁₂ N ₃ O ₂ W	C ₂₂ H ₃₁ F ₁₂ N ₃ O ₂ W
Molekulargewicht	991.47	863.49	781.35
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁	P $\bar{1}$	Pbca
Kristallgröße [mm ³]	0.24 · 0.17 · 0.14	0.16 · 0.10 · 0.04	0.21 · 0.10 · 0.06
a [Å]	10.3496(10)	9.971(2)	21.962(2)
b [Å]	9.8493(10)	10.011(2)	11.9097(14)
c [Å]	18.1174(18)	17.091(4)	21.964(2)
α [°]	90	86.526(4)	90
β [°]	97.724(3)	84.623(4)	90
γ [°]	90	80.526(4)	90
V [Å ³]	1830.1(3)	1673.6(6)	5744.9(11)
Z	2	2	8
ber. Dichte [g/cm ³]	1.799	1.713	1.807
μ [mm ⁻¹]	3.282	3.548	4.124
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Diffraktometer	Bruker SMART	Bruker SMART	Bruker SMART
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Thetabereich [°]	1.99 – 30.53	2.40 – 28.28	1.85 – 28.29
gem. Reflexe	39081	24727	101815
unabh. Reflexe ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	11065	8102	7128
R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0277	0.0386	0.0264
wR2 mit den gesamten Daten	0.0624	0.0695	0.0672
GOF	1.070	0.992	1.131
Restelektronendichte [e/ Å ³] min/max	-1.691 / 2.500	-2.020 / 1.886	-1.239 / 0.924
Strukturlösung	C. Hrib	C. Hrib	C. Hrib / P. Jones
Strukturname	steph77	steph90	steph65

	83	85
Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	C ₂₈ H ₃₂ O ₄
Molekulargewicht	216.27	432.54
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Kristallgröße [mm ³]	0.10 · 0.05 · 0.03	0.18 · 0.10 · 0.04
a [Å]	8.292(4)	12.9818(8)
b [Å]	16.943(9)	9.8352(7)
c [Å]	8.169(4)	8.9683(6)
α [°]	90	90
β [°]	93.057(14)	90.586(4)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1146.1(10)	1145.00(13)
Z	4	2
ber. Dichte [g/cm ³]	1.253	1.255
μ [mm ⁻¹]	0.082	0.082
T [K]	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker SMART	Bruker SMART
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Thetabereich [°]	3.44 – 25.02	1.57 – 28.28
gem. Reflexe	17243	15577
unabh. Reflexe (I ₀ > 2σ(I ₀))	2027	2813
R1 mit I ₀ > 2σ(I ₀)	0.0583	0.0843
wR2 mit den gesamten Daten	0.1597	0.2488
GOF	0.987	1.179
Restelektronendichte [e/ Å ³] min/max	-0.310 / 0.271	-0.368 / 0.366
Strukturlösung	C. Hrib	C. Hrib
Strukturname	steph94	steph91

5. Literaturverzeichnis

- [1] G. Fink, R. Mühlhaupt, H. H. Brintzinger, *Eds. Ziegler Catalysts* (Springer, Berlin, **1995**).
- [2] a) W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337-2340; b) H. S. Eleuterio, *DE-B 1,072,811*, **1957** [*Chem. Abstr.* **1961**, 55, 16005]; c) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 765-772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 723; d) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, *Makromol. Chem.* **1963**, 69, 163-179.
- [3] a) N. Calderon, *Chem. Eng. News* **1967**, 45(41), 51; b) N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 34, 3327.
- [4] R. L. Bands, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **1964**, 170.
- [5] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.
- [6] a) T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4247-4250; b) T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4251-4254; c) J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 605-606; d) T. J. Katz, J. McGinnis, C. Altus, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 606-608; e) T. J. Katz, W. H. Hersh, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 585-588.
- [7] Anfängliche mechanistische Untersuchungen basierten auf einem paarweisen Austausch der Alkeneinheiten über einen „quasi-Cyclobutan“ Übergangszustand: a) R. H. Grubbs, T. K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2538; b) G. S. Lewandos, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7087; 3(b).
- [8] J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161-176.
- [9] a) C. P. Casey, T. J. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5833-5834; b) C. P. Casey, T. J. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808-7809.
- [10] a) T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592-1594; b) T. J. Katz, R. Rothchild, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2519-2526; c) T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1903-1912.
- [11] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796-6797.
- [12] a) R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3265; b) R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3478.
- [13] a) R. R. Schrock, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5288-5290; b) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796-6797; c) R. R. Schrock, *J. Organom. Chem.* **1976**, 122, 209-225; d) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5399-5400;

- e) C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210-3222; f) S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4558-4570; g) P. R. Sharp, R. R. Schrock, *J. Organom. Chem.* **1979**, *171*, 43-51; h) G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6236-6244; i) R. R. Schrock, S. M. Rocklage, J. H. Wengrovius, G. A. Rupprecht, J. D. Fellmann, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73-83; k) S. M. Rocklage, J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1440-1447.
- [14] R. R. Schrock, R. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.
- [15] J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373-1374.
- [16] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960-961; b) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542-7543; c) M. A. Hillmyer, C. Lepetit, D. V. McGrath, B. M. Novak, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3345-3350; d) M. B. France, R. A. Paciello, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4739-4741; e) M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGrath, R. A. Paciello, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4742-4747.
- [17] a) M. A. Hillmyer, C. Lepetit, D. V. McGrath, R. H. Grubbs, *Polym. Prep.* **1991**, *32*, 162-163; b) R. H. Grubbs, B. M. Novak, D. V. McGrath, A. Benedicto, M. France, S. T. Nguyen, *Polym. Prep.* **1992**, *33*, 1225.
- [18] a) S.-Y. Lu, P. Quayle, F. Heatly, C. Booth, S. G. Yeates, J. C. Padget, *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 269; b) S.-Y. Lu, P. Quayle, C. Booth, S. G. Yeates, J. C. Padget, *Polym. Int.* **1993**, *32*, 1; c) S.-Y. Lu, P. Quayle, F. Heatly, C. Booth, S. G. Yeates, J. C. Padget, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2692; d) W. J. Feast, D. B. Harrison, *Polym. Bull.* **1991**, *25*, 343; e) W. J. Feast, D. B. Harrison, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 63; f) E. Zenkl, F. Stelzer, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 1.
- [19] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [20] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859.
- [21] G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857.
- [22] a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039; b) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503-5511; c) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.

- [23] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490-2493; Corrigendum: *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 262.
- [24] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- [25] a) J. K. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678; b) J. K. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375-5380.
- [26] a) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787-4790; b) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573-2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416-2419; c) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 362-365.
- [27] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250; b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956; c) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751-1753; d) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783-3784.
- [28] a) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824-3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741-3747; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759; c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [29] a) H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786-6801; b) R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55-77; c) M. R. Buchmeiser, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 89-119; d) R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 7117-7140; e) A. Deiters, S. F. Martin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199-2238; f) S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317-1382; g) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633; h) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944-1968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923; i) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29; j) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043; k) M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565-1604; l) M. R. Buchmeiser, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 327-342; m) R. R. Schrock, *Handbook of Metathesis*, Vol. 1-3, (Ed.: R. H. Grubbs),

- WILEY-VCH, Weinheim, **2003**; n) A. Fürstner, *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1998**.
- [30] F. Pennella, R. L. Banks, G. C. Bailey, *Chem. Commun.* **1968**, 1548-1549.
- [31] a) A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 786-787; b) A. Mortreux, N. Dy, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1975/76**, *1*, 101-109; c) A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4967-4968; d) A. Bencheick, M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 93-101; e) A. Mortreux, J. C. Delgrange, M. Blanchard, B. Lubochinsky, *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 73-82; f) A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 97-106.
- [32] Bino et al. berichten über eine mögliche Zwischenstufe in der Alkinmetathese, welche durch Mortreux-Systeme katalysiert werden: A. Bino, M. Ardon, E. Shirman, *Science* **2005**, *308*, 234-235.
- [33] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594.
- [34] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 564.
- [35] D. N. Clark, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6774-6776.
- [36] a) J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932-3934; b) J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75-79; c) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pederson, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645-1651.
- [37] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 249-262.
- [38] a) M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, *3*, 1554-1562; b) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563-1573; c) L. G. McCullough, J. C. Dewan, R. R. Schrock, J. S. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987-5998.
- [39] S. F. Pederson, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808-6809.
- [40] D. N. Clark, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6774-6776.
- [41] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2266-2270.
- [42] a) R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4291-4293; b) M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74-83.
- [43] a) C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999-5000; b) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science*

- 1995, 268, 861; c) C. E. Laplaza, A. R. Johnson, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 709-710.
- [44] Neben der Spaltung von N₂, wodurch Nitridokomplexe der Form NMo[N(*t*Bu)Ar]₃ erhalten werden, aktiviert **8** auch weissen Phosphor P₄ zu terminalen Phosphidokomplexen PMo[N(*t*Bu)Ar]₃. C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777-1786.
- [45] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453-9454.
- [46] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5299-5317.
- [47] Die strukturelle Charakterisierung von **10** gelang Cummins erst später: J. B. Greco, J. C. Peters, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5003-5013.
- [48] J. M. Blackwell, J. S. Figueroa, F. H. Stephens, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, *22*, 3351-3353.
- [49] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 832-833.
- [50] a) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796; b) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11863-11870; c) W. Zhang, M. Brombosz, J. L. Mendoza, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10198-10201.
- [51] N. Kaneta, K. Hikichi, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 1055-1066.
- [52] a) N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2481-2484; b)) G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12435-12440.
- [53] A. Fürstner, C. Mathes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 221-223.
- [54] a) S. A. Krouse, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Macromolecules* **1987**, *20*, 903-904; b) S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569-2576.
- [55] X.-P. Zhang, G. C. Bazan, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4627-4628.
- [56] K. Weiss, A. Michel, E. M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522-525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 506-509.
- [57] a) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York **1990**, 298; b) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253; c) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [58] a) L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973-7974; b) L. Kloppenburg, D. Jones, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4194-4203; c) N. G. Pschirer, A. R. Marshall, C. Stanley, H. W. Beckham, U. H. F. Bunz, *Macromol.*

- Rapid Commun.* **2000**, *21*, 493-495; d) N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3961-3963.
- [59] a) N. G. Pschirer, M. W. Vaughn, Y. B. Dong, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2000**, 85-86; b) G. Brizius, S. Kroth, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5317-5319.
- [60] W. Zhang, J. S. Moore, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3973-3975.
- [61] ausgewählte Übersichtsartikel über PPVs und PPEs: a) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998-1010; b) P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863-1933; c) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350-1377; d) L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405-2494; e) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428; f) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537-553.
- [62] a) W. Zhang, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416-4439; b) S. Höger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3872-3875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3806-3808; c) D. Zhao, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 807-818; d) C. Grave, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3075-3098; e) U. H. F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107-120; f) S. Höger, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 2685; g) J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402-413.
- [63] P.-H. Ge, W. Fu, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, C. Campana, R. D. Adams, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3753-3756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3607-3610.
- [64] O. S. Miljanic, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Synlett* **2003**, 29.
- [65] a) N. G. Pschirer, W. Fu, R. D. Adams, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2000**, 87-89; b) C. A. Johnson II, Y. Lu, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3725-3728.
- [66] E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979-2018.
- [67] Das Problem der fehlenden Stereokontrolle wird u.a. diskutiert in: K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564-4601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527.
- [68] A. Fürstner, G. Seidel, A. Rumbo, C. Mathes, *PCT WO 99/40047* **1999**.
- [69] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758-1760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734-1736.
- [70] A. Fürstner, O. Guth, A. Rumbo, G. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108-11113.

- [71] a) K. Grela, J. Ignatowska, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3747-3749; b) D. Song, G. Blond, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6899-6904; c) A. Fürstner, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 75-78.
- [72] a) A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1292-1294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1234-1236; b) A. Fürstner, K. Grela, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11799-11805; c) A. Fürstner, C. Mathes, K. Grela, *Chem. Commun.* **2001**, 1057-1059.
- [73] B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922-7923.
- [74] a) A. Fürstner, K. Radkowski, *Chem. Commun.* **2002**, 2182-2183; b) F. Lacombe, K. Radkowski, G. Seidel, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7315-7324.
- [75] a) E. B. Bauer, S. Szafert, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2003**, *22*, 2184-2186; b) E. B. Bauer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 812-822.
- [76] ausgewählte Übersichtsartikel über die Alkinmetathese: a) W. Zhang, J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93-120; b) P. Van de Weghe, P. Bissere, N. Blanchard, J. Eustache, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5078-5108; c) A. Mortreux, O. Coutelier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *254*, 96-104; d) A. Fürstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307-2320; e) R. R. Schrock, *Chem. Commun.* **2005**, 2773-2777.
- [77] a) A. J. Arduengo III., R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363; b) A. J. Arduengo III., M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704-9705; c) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180-4182.
- [78] ausgewählte Übersichtsartikel: a) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791-794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 725-728; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187; c) A. J. Arduengo III., R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6-14; d) A. J. Arduengo III., *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921; e) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91; f) C. Wentrup, *Science*, **2001**, *292*, 1846-1847; g) V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5240-5245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5130-5135; h) F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374-1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348-1352.
- [79] a) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* **2000**, *46*, 181-222; b) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22;

- c) W. A. Herrmann, T. Weskamp and V. P. W. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 48, 1–69; d) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 17 27; e) D. Enders , H. Gielen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 70–80; f) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290–1309; g) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang , S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 69–82; h) D. Enders , T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 534–541; i) V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619–636; j) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239–2246; k) V. Nair, R. S. Menon, V. Sreekumar, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1191–1198.
- [80] a) A. J. Boydston, K. A. Williams, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12496–12497; b) M. Egen, K. Kahle, M. Bold, T. Gessner, C. Lennartz, S. Nord, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Bäte, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht, H.-H. Johannes, (BASF AG), WO 2006056418, **2006**; c) M. Bold, C. Lennartz, M. Prinz, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Bäte, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht, H.-H. Johannes, (BASF AG), WO 2005019373, **2005**.
- [81] J. C. Garrison, W. C. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978–4008.
- [82] a) N. Kuhn, M. Göhner, G. Frenking, Y. Chen, in *Unusual Structures and Physical Properties in Organometallic Chemistry*, ed. M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer, John Wiley & Sons, The Atrium, West Sussex (UK), **2002**, S. 337–386; b) N. Kuhn, M. Göhner, M. Grathwohl, J. Wiehoff, G. Frenking, Y. Chen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 793–802; c) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 1–32; d) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 829–857; e) N. Kuhn, K. Kotowski, T. Kratz, G. Henkel, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, 136–138, 517–520; f) M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, M. D. Spicer, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.* **1996**, 1975–1976.
- [83] a) A. J. Arduengo III., C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981–982; b) A. Decken, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3741–3744.
- [84] a) D. W. Stephan, *Organometallics*, **2005**, 24, 2548–2560; b) K. Dehnicke, A. Greiner, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1378–1392; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1340–1354; c) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19–65; d) K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103–168; e) K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron*, **1989**, 6, 707–726.

- [85] A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 892-900.
- [86] C. Janiak, H. Schuhmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291-380.
- [87] a) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steinmann, J. Wiethoff, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1779-1784; b) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 769-774.
- [88] a) M. Tamm, S. Randoll, T. Bannenberg, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2004**, 876-877; b) M. Tamm, S. Beer, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 1497-1504.
- [89] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646.
- [90] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299-4308.
- [91] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2005**, 4958-4960.
- [92] A. J. Arduengo III., *US Patent 5 077 414*, **1991**.
- [93] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-563.
- [94] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. New Yourk, 4th Ed. **1992**, 21.
- [95] a) M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 523-530; b) S. Randoll, *Dissertaion, TU Braunschweig* **2007**; c) D. Petrovic, *Dissertation, TU Braunschweig* **2007**.
- [96] a) D. Bacciu, K. J. Cavell, I. A. Fallis, L.-I. Ooi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5416-5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5282-5284; b) H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5046-5047; c) A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 2461-2468; d) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10473-10481.
- [97] J. M. Hopkins, M. Bowdridge, K. N. Robertson, T. S. Cameron, H. A. Jenkins, J. A. C. Clyburne, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5713-5716.
- [98] a) M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, 459-467; b) D. Petrovic, M. Tamm, E. Herdtweck, *Acta Cryst.* **2006**, C62, 217-219; c) P. G. Jones, C. G. Hrib, T. K. Panda, M. Tamm, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m2059-m2060; d) T. K. Panda, S. Randoll, C. G. Hrib, P. G. Jones, T. Bannenberg, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2007**, 5007-5009.
- [99] a) D. Petrovic, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2007**, 2812-2822; b) D. Petrovic, T. Glöge, T. Bannenberg, C. G. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3472-3475; c) T. K. Panda, D. Petrovic, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *unveröffentlichte Ergebnisse*; d) D.

- Petrovic, C. G. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *unveröffentlichte Ergebnisse*;
e) D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *unveröffentlichte Ergebnisse*; f) P. G. Jones, C. G. Hrib, D. Petrovic, M. Tamm, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m2768.
- [100] M. J. Frisch *et al.* Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [101] a) A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Koppel, V. Mäements, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17656-17666; b) I. A. Koppel, R. Schwesinger, T. Breuer, P. Burk, K. Herodes, I. Koppel, I. Leito, M. Mishima, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9575-9586.
- [102] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* 1998, 19, 593.
- [103] Die NRT-Analyse wurde mit Hilfe des Erweiterungsprogramm NBO 5.0 G für Gaussian gemacht; Glendening *et al.* Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2001**.
- [104] a) G. Frison, A. Sevin, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 10998-11003; b) G. Frison, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 105-111.
- [105] G. Frison, A. Sevin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 2, 1692-1697.
- [106] R. R. Schrock, J. Sancho, S. F. Pederson, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 44-51.
- [107] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4477-4485.
- [108] M. A. Stevenson, M. D. Hopkins, *Organometallics* **1997**, 16, 3572-3573.
- [109] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771-2773.
- [110] J. H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6257-6260.
- [111] P. D. Hampton, Z. Bencze, W. Tong, C. E. Daitch, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4838-4843.
- [112] F. A. Cotton, W. Schwotzer, E. S. Shamsourn, *Organometallics* **1984**, 3, 1770-1771.
- [113] M. Tamm, Y. Z. Tao, S. Randoll, S. Beer, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [114] F. Huq, W. Mowat, A. C. Skapski, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1971**, 1477-1478.
- [115] Die Reaktion von $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}=\text{CCMe}_3]$ **26** mit LiOCMe_3 wurde nie in dieser Form publiziert, obwohl die Autoren in [42b] diese Synthese beschreiben.
- [116] R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. E. Gilbert, D. K. Huggins, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2590-2591.
- [117] R. R. Schrock, S. F. Pedersen, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, 3, 1574-1583.

- [118] a) R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177-3195; b) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*. Academic Press, New York, **1983**; c) R. H. Grubbs, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), *8*, Pergamon, New York, **1982**; d) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 449.
- [119] J. Zhu, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **2006**, *25*, 1812-1819.
- [120] Gaussian03 (Revision A.1), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [121] Der Frequenzfaktor ist in beiden Fällen natürlich nicht exakt gleich und für System A wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit erfolgreicher bimolekularer Zusammenstöße wohl etwas kleiner. Die unterschiedlichen Frequenzfaktoren können die Unterschiede in den exponentiellen Termen jedoch bei Weitem nicht wettmachen.
- [122] S. F. Vyboishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962 – 3975.
- [123] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, C. B. Hollandsworth, *Polyhedron* **2006**, *25*, 827-833.
- [124] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum* (21. Auflage), **2004**, 239.
- [125] Einen Überblick über Cyclophane gibt: R. Gleiter, H. Hopf, *Modern Cyclophane Chemistry*, (Ed.: H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [126] G. Brizius, K. Billingley, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3951-3954.
- [127] T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 490-519.
- [128] MacroModel version 9.5, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2007**.
- [129] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [130] S. Schulz, S. Yildizhan, K. Stritzke, C. Estrada, L. E. Gilbert, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3434-3441.
- [131] A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207-8216.
- [132] A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945-950.

Lebenslauf

Stephan Beer M. Sc.

Gaußstrasse, 13

38106 Braunschweig

Telefon: +49 (0) 172 1410164

Fax: +49 (0) 531 3915387

Email: stephan.beer@tu-bs.de

Persönliche Informationen

Geboren am 19. April 1979 in Simbach am Inn

Staatsbürgerschaft: deutsch

Schulische Ausbildung

1985 - 1989 Grundschule Simbach am Inn

1989 - 1998 Tassilo Gymnasium Simbach am Inn

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium und Doktorarbeit

10. 1999 - Chemie-Studium an der Technische Universität München (TUM);

06. 2004 *Abschluss:* Master of Science, “magna cum laude“

Master Thesis, unter Anleitung von Prof. Dr. M. Tamm am Lehrstuhl
von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann:

“Early transition-metal complexes with imidazolin-2-iminato ligands“

08. 2001 - Auslandssemester an der National University of Singapore (NUS)
04. 2002

09. 2004 - Doktorarbeit an der Technischen Universität München,
04. 2005 unter Anleitung von Prof. Dr. M. Tamm am Lehrstuhl von Prof. Dr.
Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann

05. 2005 - Weiterführung der Doktorarbeit an der Technischen Universität
02. 2008 Braunschweig, am Lehrstuhl von Prof. Dr. M. Tamm

11. 2007 Forschungsaufenthalt in Kooperation mit Prof. Dr. A. Fürstner am
Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr

15.02. 2008 Promotion zum Dr. rer. net. “mit Auszeichnung”; Titel der Dissertation:
“*Entwicklung neuartiger Katalysatoren für die Alkinmetathese*”

Arbeitserfahrung

07. 1997 - Werkstudent bei der Wacker Chemie - Burghausen
09. 1997
1999 - 2004 Werkstudent und freier Mitarbeiter bei Iconsult GmbH - München
01. 2002 - Werkstudent bei Wacker-Siltronic in Singapur - Wacker-Siltronic
03. 2002 Singapore Pte.Ltd.

Auszeichnungen

1999 - 2003 Johannes Hess Stiftung
2001 Karl-Wamsler-Stipendium
2001 LAOTSE-Stipendium (Technischen Universität München)
2004 Edison Award der GE-Foundation

Publikationen

- S. Beer, C. Sing Lai, T. S. Halbach, E. R. T. Tiekink, “ *μ -Bis(diphenylphosphino)–ethane-*P,P'*-bis[bis(*O*-isopropyl-dithiocarbonato*S,S'*)zinc(II)]*“, *Acta Cryst.* **2001**, E58, 194.
- M. Tamm, S. Beer, E. Herdtweck, “*Trioxorhenium(VII) Complexes with Imidazolin-2-iminato Ligands*“, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 1497-1504.
- M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, “*Structural and Theoretical Investigation of 2-Iminoimidazolines – Carbene Analogues of Iminophosphoranes*“, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 523-530.
- P. G. Jones, C. G. Hrib, S. Beer, M. Tamm, “*A Tetragonal Polymorph of Tetrakis[3-chloro(5-pentamethylcyclopentadienyl) ruthenium(II)]*“, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m1785.
- S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, “*Efficient Room-Temperature Alkyne Metathesis with Well-Defined Imidazolin-2-iminato Tungsten Alkylidyne Complexes*“, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9047-9051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8890-8894.
- S. Beer, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, “*Preparation of Cyclophanes by Room-Temperature Ring-Closing Alkyne Metathesis with*

Imidazolin-2-iminato Tungsten Alkylidyne Complexes“, *Org. Lett.* **2008**, DOI: 10.1021/ol800154y.

- M. Tamm, S. Beer, T. Bannenberg, EP 07112300.4-2117

Konferenz-Beiträge

- Summerschool 2003 der Technischen Universität München, Universität Stuttgart und Universität Erlangen-Nürnberg (**2003**)
- 3rd workshop on crystallography - Universität Kiel (**2005**)
- S. Beer, M. Tamm, S. Randoll, “*Novel Tungstenalkylidyne Complexes and their use in Alkyne Metathesis*“ (Poster-Beitrag), 22nd International Conference on Organometallic Chemistry, Zaragoza - Spanien (**2006**).
- S. Beer, M. Tamm, “Neuartige Wolframalkylidinkomplexe und deren Anwendung in der Alkinmetathese“ (Vortrag), 3. JCF-Tag, Braunschweig - Deutschland (**2006**).
- S. Beer, M. Tamm, “Novel Tungsten Complexes and their use in Alkyne Metathesis“ (Vortrag), 9. Norddeutsches Doktorandentreffen, Warnemünde - Deutschland (**2006**).
- S. Beer, M. Tamm, “*Efficient Alkyne Metathesis with Well-Defined Imidazolin-2-iminato Tungsten Alkylidyne Complexes*“ (Vortrag), 234th American Chemical Society National Meeting, Boston - USA (**2007**).